



Margarida Isabel Robbins Sardinha

Licenciatura em Ciências da Engenharia Biomédica

Desenvolvimento de sensor baseado em filmes finos de nanotubos de carbono para deteção de triclosan em leite materno

Dissertação para obtenção do Grau de Mestre em
Engenharia Biomédica

Orientador: Professora Doutora Susana Isabel dos Santos Silva Sérgio Venceslau,
Professora Auxiliar, FCT UNL

Co-orientador: Professora Doutora Maria de Fátima Guerreiro de Silva Campos
Raposo, Professora Associada, FCT UNL

Júri:

Presidente: Professora Doutora Carla Maria Quintão Pereira

Arguente: Professora Doutora Alexandra de Jesus Branco Ribeiro

Vogal: Professora Doutora Susana Isabel dos Santos Silva Sérgio Venceslau



FACULDADE DE
CIÊNCIAS E TECNOLOGIA
UNIVERSIDADE NOVA DE LISBOA

Março, 2019

Desenvolvimento de sensor baseado em filmes finos de nanotubos de carbono para detecção de triclosan em leite materno

Copyright © Margarida Isabel Robbins Sardinha, Faculdade de Ciências e Tecnologia, Universidade Nova de Lisboa.

A Faculdade de Ciências e Tecnologia e a Universidade Nova de Lisboa têm o direito, perpétuo e sem limites geográficos, de arquivar e publicar esta dissertação através de exemplares impressos reproduzidos em papel ou de forma digital, ou por qualquer outro meio conhecido ou que venha a ser inventado, e de a divulgar através de repositórios científicos e de admitir a sua cópia e distribuição com objetivos educacionais ou de investigação, não comerciais, desde que seja dado crédito ao autor e editor.

AGRADECIMENTOS

Durante a realização desta dissertação e ao longo dos momentos fulcrais que a precederam, contei com o apoio de várias pessoas, que me acompanharam e a quem quero agradecer.

À professora Susana Sérgio, pela oportunidade de realizar esta dissertação, pela total disponibilidade, pela ajuda com os sistemas de pulverização catódica, pelas sugestões, ensinamentos e simpatia.

À professora Maria de Fátima Raposo, pela orientação no planeamento dos ensaios de espectroscopia de impedância, pelos conhecimentos transmitidos, pelo entusiasmo e simpatia.

À Cátia Magro e ao Paulo Zagalo, por todo o apoio no laboratório e na aplicação do método de PCA, por todos os conhecimentos transmitidos e pela boa-disposição e disponibilidade.

Aos amigos de longa data, pelos cafés aos fins-de-semana. À Joana, por se manter presente após a minha vinda para a FCT. À Leonor, por estar sempre pronta a ser uma companhia e um apoio.

Aos amigos que fiz na FCT e que desde o início foram uma parte determinante na boa adaptação à minha nova vida nesta faculdade, Tecelão, Diogo e Carlos, pelas gargalhadas, amizade e apoio ao longo destes anos.

Ao Miguel, que desde o primeiro momento me marcou e foi uma presença positiva no meu caminho, por conseguir sempre provocar um sorriso, pelo encorajamento constante e pelo carinho.

Por último, à minha família. Em especial, aos meus tios, por todo o apoio e boa-disposição, e, por fim, aos meus pais e irmã, que me incentivaram desde sempre, pela oportunidade de fazer este percurso académico, por todos os ensinamentos que levo comigo e por todos os bons momentos.

Quero também agradecer à Fundação para a Ciência e Tecnologia – FCT pelo projeto financiado PTDC/FIS-NAN/0909/2014.

RESUMO

O consumo atual de produtos farmacêuticos e de cuidado pessoal (PPCPs), tais como desodorizantes, pastas dentífricas ou sabonetes, tem vindo a ser alvo de preocupação, devido à elevada quantidade de compostos químicos que contêm, entre os quais se destaca o triclosan (5-cloro-2-(2,4-diclorofenoxy)fenol – TCS). Este composto já foi encontrado em águas residuais e água potável, bem como em amostras de leite materno, sangue e urina humanos. Além de ser um agente antibacteriano, o TCS tem atividade estrogénica em células humanas de cancro da mama, o que, aliado ao facto de o estrogénio promover o crescimento do tumor mamário, torna-o um potencial fator no progresso deste tipo de cancro. Por outro lado, considerando que já foram detetados vestígios de TCS em bebés cujas mães estiveram expostas a este composto, surge a necessidade de desenvolver um sensor capaz de detetar concentrações de TCS da ordem dos nano e picomolar em leite materno. Neste trabalho, foram desenvolvidos e testados sensores baseados em filmes finos de nanotubos de carbono, TiO_2 e PAH/OG em substrato de vidro com elétrodos interdigitados de ouro. A sua resposta à presença de TCS foi caracterizada por espectroscopia de impedância e analisada pelo método de análise de componentes principais (PCA). Para todas as concentrações de TCS testadas (10^{-15} M a 10^{-5} M), os resultados indicam que a maioria dos sensores desenvolvidos permite distinguir várias concentrações de TCS através da sua resposta elétrica. Observou-se que as componentes principais F1 e F2 explicam a variância dos dados em cada caso em mais de 90%. A hipótese de juntar os dados de todos os filmes num contexto de língua eletrónica foi avaliada por PCA e revelou que F1 e F2 explicam a variância dos dados em mais de 70% para todas as soluções de TCS estudadas.

Palavras chave: Triclosan; Leite materno; Língua eletrónica; MWCNTs; Pulverização catódica; Espectroscopia de impedância.

ABSTRACT

There's been an increasing concern over the worldwide consumption of pharmaceutical and personal care products (PPCPs) such as deodorants, toothpaste and soaps, due to their high chemical compound content, in which we can find triclosan (5-chloro-2-(2,4-dichlorophenoxy)phenol – TCS). This compound has been found in wastewaters and drinking water, as well as in human breast milk, blood and urine samples. Apart from being an antibacterial agent, TCS also has a high estrogenic activity on human breast cancer cells. Considering that estrogen promotes the growth of breast tumors, TCS may be a potential factor on the progress of this type of cancer. On the other hand, knowing that traces of TCS have been detected in babies whose mothers have been exposed to this compound, the need for a sensor capable of detecting nano and picomolar concentrations of TCS on human milk is raised. In this work, carbon nanotubes, TiO₂ and PAH/OG based sensors on glass substrates with interdigitated gold electrodes were developed and tested. Their response to the presence of TCS was characterized by impedance spectroscopy and analyzed through the method of principal component analysis (PCA). For all the tested TCS concentrations (10⁻¹⁵ M to 10⁻⁵ M), the results show that most of the thin films can distinguish different concentrations of TCS solutions through their electrical response. It was further observed that the data variance is explained by the principal components F1 and F2 in more than 90%, for every studied case. The hypothesis of joining data of all thin films on an electronic tongue concept was assessed through PCA and it was revealed that the data variance is explained by F1 and F2 in more than 70% for all the TCS solutions.

Keywords: Triclosan; Breast milk; Electronic tongue; MWCNTs; Sputtering; Impedance spectroscopy.

CONTEÚDO

Índice de Figuras	xv
Índice de Tabelas	xxi
Siglas e Acrónimos	xxiii
Simbologia	xxv
Introdução	1
1.1 Contextualização.....	1
Revisão Bibliográfica	5
2.1 Leite materno	5
2.2 Língua Eletrônica	5
2.3 Pulverização catódica	6
2.3.1 Pulverização catódica RF assistida por cátodo magnetron.....	9
2.4 Espectroscopia de impedância	10
2.5 Análise de componentes principais	17
Materiais e métodos	19
3.1 Substratos	19
3.2 Filmes finos	21
3.2.1 Filmes de Nanotubos de Carbono	21
3.2.1.1 Sistema de pulverização catódica para deposição de filmes finos de MWCNTs	22
3.2.2 Filmes de Dióxido de Titânio.....	25
3.2.2.1 Sistema de pulverização catódica para deposição de filmes finos de TiO ₂	25
3.2.3 Filmes de PAH/OG	26
3.2.3.1 Técnica de LbL	27
3.3 Sistema de espectroscopia de impedância	28
3.4 Soluções de triclosan	29
Resultados e Discussão	35
4.1 Soluções com matriz água.....	35
4.1.1 Água ultrapura	35
4.1.1.1 G-IDEAU5 sem filme	35
4.1.1.2 G-IDEAU10 sem filme	36
4.1.1.3 MWCNTs 25 W 20 min (G-IDEAU5)	37
4.1.1.4 MWCNTs 75 W 30 min (G-IDEAU5)	38

4.1.1.5	MWCNTs 30 W 20 min (G-IDEAU10)	39
4.1.1.6	MWCNTs 85 W 30 min (G-IDEAU10)	40
4.1.1.7	TiO ₂	41
4.1.1.8	PAH/OG	43
4.1.2	Água da torneira	44
4.1.2.1	G-IDEAU5 sem filme	44
4.1.2.2	G-IDEAU10 sem filme	45
4.1.2.3	MWCNTs 25 W 20 min (G-IDEAU5)	46
4.1.2.4	MWCNTs 75 W 30 min (G-IDEAU5)	47
4.1.2.5	MWCNTs 30 W 20 min (G-IDEAU10)	48
4.1.2.6	MWCNTs 85 W 30 min (G-IDEAU10)	49
4.1.2.7	TiO ₂	52
4.1.2.8	PAH/OG	53
4.1.3	Água Luso	54
4.1.3.1	G-IDEAU5 sem filme	54
4.1.3.2	G-IDEAU10 sem filme	55
4.1.3.3	MWCNTs 25 W 20 min (G-IDEAU5)	56
4.1.3.4	MWCNTs 75 W 30 min (G-IDEAU5)	57
4.1.3.5	MWCNTs 30 W 20 min (G-IDEAU10)	58
4.1.3.6	MWCNTs 85 W 30 min (G-IDEAU10)	59
4.1.3.7	TiO ₂	60
4.1.3.8	PAH/OG	61
4.2	Soluções com matriz leite	62
4.2.1	Leite com água da torneira	62
4.2.1.1	G-IDEAU5 sem filme	62
4.2.1.2	G-IDEAU10 sem filme	63
4.2.1.3	MWCNTs 25 W 20 min (G-IDEAU5)	64
4.2.1.4	MWCNTs 75 W 30 min (G-IDEAU5)	65
4.2.1.5	MWCNTs 30 W 20 min (G-IDEAU10)	66
4.2.1.6	MWCNTs 85 W 30 min (G-IDEAU10)	69
4.2.1.7	TiO ₂	71
4.2.1.8	PAH/OG	72
4.2.2	Leite com água Luso	73
4.2.2.1	G-IDEAU5 sem filme	73
4.2.2.2	G-IDEAU10 sem filme	74
4.2.2.3	MWCNTs 25 W 20 min (G-IDEAU5)	75
4.2.2.4	MWCNTs 75 W 30 min (G-IDEAU5)	76
4.2.2.5	MWCNTs 30 W 20 min (G-IDEAU10)	77
4.2.2.6	MWCNTs 85 W 30 min (G-IDEAU10)	78
4.2.2.7	TiO ₂	79
4.2.2.8	PAH/OG	79
4.3	PCA	81

4.4 PCA aplicado ao conceito de Língua Eletrónica.....	93
Conclusões e Perspetivas Futuras	97
5.1 Conclusões	97
5.2 Perspetivas futuras	98
5.3 Trabalhos no âmbito da tese	99
Referências Bibliográficas	101
Anexos	107

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 2.1: Representação esquemática da pulverização catódica.	8
Figura 2.2: Interações entre íons incidentes e a superfície do cátodo.	8
Figura 2.3: Representação esquemática de pulverização catódica RF assistida por cátodo magnetrão.	10
Figura 2.4: Impedância Z representada como um vetor planar com coordenadas retangulares e polares.	13
Figura 2.5: Representação da configuração de um sistema de espectroscopia de impedância.	15
Figura 2.6: Espectro de impedância para um circuito RC paralelo.	16
Figura 3.1: Sensores de IDEs de ouro sobre vidro da <i>Metrohm DropSens</i>	19
Figura 3.2: Representação de um sensor com IDEs.	20
Figura 3.3: Representação de nanotubos de carbono.	22
Figura 3.4: Câmara de pulverização e bomba de vácuo secundário constituintes do sistema de pulverização catódica RF utilizado.	23
Figura 3.5: Vista de cima de uma deposição usando o sistema de pulverização catódica RF.	24
Figura 3.6: Estrutura molecular do poli(hidrocloreto de alilamina) (PAH).	26
Figura 3.7: Estrutura molecular do OG segundo a configuração de Lerf-Klinowski.	27
Figura 3.8: Esquema da técnica de automontagem LbL.	28
Figura 3.9: Representação da estrutura molecular do triclosan.	29
Figura 3.10: Informação nutricional da fórmula infantil utilizada.	31
Figura 3.11: Composição da água Luso utilizada.	32
Figura 3.12: Imersão dos sensores em soluções de TCS durante a análise de impedância.	33
Figura 4.1: Espectros de a) Impedância e b) Tangente de Perdas em função do logaritmo da frequência e c) representação gráfica de Impedância para frequências fixas em função do logaritmo da concentração, para um sensor G-IDEAU5 sem filme em soluções de TCS em água ultrapura.	36
Figura 4.2: Espectros de a) Impedância e b) Tangente de Perdas em função do logaritmo da frequência e c) representação gráfica de Impedância para frequências fixas em função do logaritmo da concentração, para um sensor G-IDEAU10 sem filme em soluções de TCS em água ultrapura.	37
Figura 4.3: Espectros de a) Impedância e b) Tangente de Perdas em função do logaritmo da frequência e c) representação gráfica de Impedância para frequências fixas em função do logaritmo da concentração, para um sensor G-IDEAU5 com filme fino de MWCNTs (25 W e 20 min) em soluções de TCS em água ultrapura.	38
Figura 4.4: Espectros de a) Impedância e b) Tangente de Perdas em função do logaritmo da frequência e c) representação gráfica de Impedância para frequências fixas em função do	

logaritmo da concentração, para um sensor G-IDEAU5 com filme fino de MWCNTs (75 W e 30 min) em soluções de TCS em água ultrapura.....	39
Figura 4.5: Espectros de a) Impedância e b) Tangente de Perdas em função do logaritmo da frequência e c) representação gráfica de Impedância para frequências fixas em função do logaritmo da concentração, para um sensor G-IDEAU10 com filme fino de MWCNTs (30 W e 20 min) em soluções de TCS em água ultrapura.....	40
Figura 4.6: Espectros de a) Impedância e b) Tangente de Perdas em função do logaritmo da frequência e c) representação gráfica de Impedância para frequências fixas em função do logaritmo da concentração, para um sensor G-IDEAU10 com filme fino de MWCNTs (85 W e 30 min) em soluções de TCS em água ultrapura.....	41
Figura 4.7: Espectros de a) Impedância e b) Tangente de Perdas em função do logaritmo da frequência e c ₁) e c ₂) representação gráfica de Impedância para frequências fixas em função do logaritmo da concentração, para um sensor G-IDEAU10 com filme fino de TiO ₂ em soluções de TCS em água ultrapura.	42
Figura 4.8: Espectros de a) Impedância e b) Tangente de Perdas em função do logaritmo da frequência e c) representação gráfica de Impedância para frequências fixas em função do logaritmo da concentração, para um sensor G-IDEAU5 com filme fino de PAH/OG em soluções de TCS em água ultrapura.	44
Figura 4.9: Espectros de a) Impedância e b) Tangente de Perdas em função do logaritmo da frequência e c) representação gráfica de Impedância para frequências fixas em função do logaritmo da concentração, para um sensor G-IDEAU5 sem filme em soluções de TCS em água da torneira.	45
Figura 4.10: Espectros de a) Impedância e b) Tangente de Perdas em função do logaritmo da frequência e c) representação gráfica de Impedância para frequências fixas em função do logaritmo da concentração, para um sensor G-IDEAU10 sem filme em soluções de TCS em água da torneira.	46
Figura 4.11: Espectros de a) Impedância e b) Tangente de Perdas em função do logaritmo da frequência e c) representação gráfica de Impedância para frequências fixas em função do logaritmo da concentração, para um sensor G-IDEAU5 com filme fino de MWCNTs (25 W e 20 min) em soluções de TCS em água da torneira.....	47
Figura 4.12: Espectros de a) Impedância e b) Tangente de Perdas em função do logaritmo da frequência e c) representação gráfica de Impedância para frequências fixas em função do logaritmo da concentração, para um sensor G-IDEAU5 com filme fino de MWCNTs (75 W e 30 min) em soluções de TCS em água da torneira.....	48
Figura 4.13: Espectros de a) Impedância e b) Tangente de Perdas em função do logaritmo da frequência e c) representação gráfica de Impedância para frequências fixas em função do logaritmo da concentração, para um sensor G-IDEAU10 com filme fino de MWCNTs (30 W e 20 min) em soluções de TCS em água da torneira.....	49
Figura 4.14: Espectros de a) Impedância e b) Tangente de Perdas em função do logaritmo da frequência e c ₁) e c ₂) representação gráfica de Impedância para frequências fixas em função	

do logaritmo da concentração, para um sensor G-IDEAU10 com filme fino de MWCNTs (85 W e 30 min) em soluções de TCS em água da torneira.....	51
Figura 4.15: Espectros de a) Impedância e b) Tangente de Perdas em função do logaritmo da frequência e c) representação gráfica de Impedância para frequências fixas em função do logaritmo da concentração, para um sensor G-IDEAU10 com filme fino de TiO_2 em soluções de TCS em água da torneira.	52
Figura 4.16: Espectros de a) Impedância e b) Tangente de Perdas em função do logaritmo da frequência e c) representação gráfica de Impedância para frequências fixas em função do logaritmo da concentração, para um sensor G-IDEAU5 com filme fino de PAH/OG em soluções de TCS em água da torneira.	53
Figura 4.17: Espectros de a) Impedância e b) Tangente de Perdas em função do logaritmo da frequência e c) representação gráfica de Impedância para frequências fixas em função do logaritmo da concentração, para um sensor G-IDEAU5 sem filme em soluções de TCS em água Luso.....	54
Figura 4.18: Espectros de a) Impedância e b) Tangente de Perdas em função do logaritmo da frequência e c) representação gráfica de Impedância para frequências fixas em função do logaritmo da concentração, para um sensor G-IDEAU10 sem filme em soluções de TCS em água Luso.....	55
Figura 4.19: Espectros de a) Impedância e b) Tangente de Perdas em função do logaritmo da frequência e c) representação gráfica de Impedância para frequências fixas em função do logaritmo da concentração, para um sensor G-IDEAU5 com filme fino de MWCNTs (25 W e 20 min) em soluções de TCS em água Luso.	56
Figura 4.20: Espectros de a) Impedância e b) Tangente de Perdas em função do logaritmo da frequência e c) representação gráfica de Impedância para frequências fixas em função do logaritmo da concentração, para um sensor G-IDEAU5 com filme fino de MWCNTs (75 W e 30 min) em soluções de TCS em água Luso.	57
Figura 4.21: Espectros de a) Impedância e b) Tangente de Perdas em função do logaritmo da frequência e c) representação gráfica de Impedância para frequências fixas em função do logaritmo da concentração, para um sensor G-IDEAU10 com filme fino de MWCNTs (30 W e 20 min) em soluções de TCS em água Luso.	58
Figura 4.22: Espectros de a) Impedância e b) Tangente de Perdas em função do logaritmo da frequência e c) representação gráfica de Impedância para frequências fixas em função do logaritmo da concentração, para um sensor G-IDEAU10 com filme fino de MWCNTs (85 W e 30 min) em soluções de TCS em água Luso.	59
Figura 4.23: Espectros de a) Impedância e b) Tangente de Perdas em função do logaritmo da frequência e c) representação gráfica de Impedância para frequências fixas em função do logaritmo da concentração, para um sensor G-IDEAU10 com filme fino de TiO_2 em soluções de TCS em água Luso.	60
Figura 4.24: Espectros de a) Impedância e b) Tangente de Perdas em função do logaritmo da frequência e c) representação gráfica de Impedância para frequências fixas em função do	

logaritmo da concentração, para um sensor G-IDEAU5 com filme fino de PAH/OG em soluções de TCS em água Luso.	61
Figura 4.25: Espectros de a) Impedância e b) Tangente de Perdas em função do logaritmo da frequência e c) representação gráfica de Impedância para frequências fixas em função do logaritmo da concentração, para um sensor G-IDEAU5 sem filme em soluções de TCS em leite.	63
Figura 4.26: Espectros de a) Impedância e b) Tangente de Perdas em função do logaritmo da frequência e c) representação gráfica de Impedância para frequências fixas em função do logaritmo da concentração, para um sensor G-IDEAU10 sem filme em soluções de TCS em leite.	64
Figura 4.27: Espectros de a) Impedância e b) Tangente de Perdas em função do logaritmo da frequência e c) representação gráfica de Impedância para frequências fixas em função do logaritmo da concentração, para um sensor G-IDEAU5 com filme fino de MWCNTs (25 W e 20 min) em soluções de TCS em leite.	65
Figura 4.28: Espectros de a) Impedância e b) Tangente de Perdas em função do logaritmo da frequência e c) representação gráfica de Impedância para frequências fixas em função do logaritmo da concentração, para um sensor G-IDEAU5 com filme fino de MWCNTs (75 W e 30 min) em soluções de TCS em leite.	66
Figura 4.29: Espectros de a) Impedância e b) Tangente de Perdas em função do logaritmo da frequência; c ₁) Impedância para frequências fixas em função do logaritmo da concentração entre 10^{-15} M e 10^{-5} M; c ₂) Impedância para frequências fixas em função do logaritmo da concentração entre o “branco (representado como 10^{-17} M) e 10^{-5} M. Para um sensor G-IDEAU10 com filme fino de MWCNTs (30 W e 20 min) em soluções de TCS em leite.	68
Figura 4.30: Espectros de a) Impedância e b) Tangente de Perdas em função do logaritmo da frequência e c ₁) e c ₂) representação gráfica de Impedância para frequências fixas em função do logaritmo da concentração, para um sensor G-IDEAU10 com filme fino de MWCNTs (85 W e 30 min) em soluções de TCS em leite.	70
Figura 4.31: Espectros de a) Impedância e b) Tangente de Perdas em função do logaritmo da frequência e c) representação gráfica de Impedância para frequências fixas em função do logaritmo da concentração, para um sensor G-IDEAU10 com filme fino de TiO ₂ em soluções de TCS em leite.	71
Figura 4.32: Espectros de a) Impedância e b) Tangente de Perdas em função do logaritmo da frequência e c) representação gráfica de Impedância para frequências fixas em função do logaritmo da concentração, para um sensor G-IDEAU5 com filme fino de PAH/OG em soluções de TCS em leite.	72
Figura 4.33: Espectros de a) Impedância e b) Tangente de Perdas em função do logaritmo da frequência e c) representação gráfica de Impedância para frequências fixas em função do logaritmo da concentração, para um sensor G-IDEAU5 sem filme em soluções de TCS em leite com Luso.	73

Figura 4.34: Espectros de a) Impedância e b) Tangente de Perdas em função do logaritmo da frequência e c) representação gráfica de Impedância para frequências fixas em função do logaritmo da concentração, para um sensor G-IDEAU10 sem filme em soluções de TCS em leite com Luso.	74
Figura 4.35: Espectros de a) Impedância e b) Tangente de Perdas em função do logaritmo da frequência e c) representação gráfica de Impedância para frequências fixas em função do logaritmo da concentração, para um sensor G-IDEAU5 com filme fino de MWCNTs (25 W e 20 min) em soluções de TCS em leite com Luso.	75
Figura 4.36: Espectros de a) Impedância e b) Tangente de Perdas em função do logaritmo da frequência e c) representação gráfica de Impedância para frequências fixas em função do logaritmo da concentração, para um sensor G-IDEAU5 com filme fino de MWCNTs (75 W e 30 min) em soluções de TCS em leite com Luso.	76
Figura 4.37: Espectros de a) Impedância e b) Tangente de Perdas em função do logaritmo da frequência e c) representação gráfica de Impedância para frequências fixas em função do logaritmo da concentração, para um sensor G-IDEAU10 com filme fino de MWCNTs (30 W e 20 min) em soluções de TCS em leite com Luso.	77
Figura 4.38: Espectros de a) Impedância e b) Tangente de Perdas em função do logaritmo da frequência e c) representação gráfica de Impedância para frequências fixas em função do logaritmo da concentração, para um sensor G-IDEAU10 com filme fino de MWCNTs (85 W e 30 min) em soluções de TCS em leite com Luso.	78
Figura 4.39: Espectros de a) Impedância e b) Tangente de Perdas em função do logaritmo da frequência e c) representação gráfica de Impedância para frequências fixas em função do logaritmo da concentração, para um sensor G-IDEAU10 com filme fino de TiO ₂ em soluções de TCS em leite com Luso.	79
Figura 4.40: Espectros de a) Impedância e b) Tangente de Perdas em função do logaritmo da frequência e c) representação gráfica de Impedância para frequências fixas em função do logaritmo da concentração, para um sensor G-IDEAU5 com filme fino de PAH/OG em soluções de TCS em leite com Luso.	80
Figura 4.41: Representações gráficas das PCA para os conjuntos de soluções de água ultrapura.	84
Figura 4.42: Representações gráficas das PCA para os conjuntos de soluções de água da torneira.	86
Figura 4.43: Representações gráficas das PCA para os conjuntos de soluções de água Luso.	88
Figura 4.44: Representações gráficas das PCA para os conjuntos de soluções de leite.	90
Figura 4.45: Representações gráficas das PCA para os conjuntos de soluções de leite Luso.	92
Figura 4.46: Representações gráficas de PCA para língua eletrônica nos cinco tipos de soluções.	95

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1.1: Matrizes, técnicas de detecção, materiais utilizados e limites de detecção de alguns sensores de TCS.	4
Tabela 3.1: Características dos sensores da <i>Metrohm DropSens</i> utilizados.	20
Tabela 3.2: Condições de pulverização para a deposição de filmes finos de MWCNTs.	24
Tabela 3.3: Condições de pulverização para a deposição de filmes finos de TiO ₂	26
Tabela 3.4: Parâmetros de análise de impedância.	29
Tabela 3.5: Propriedades físico-químicas do triclosan.	29
Tabela 3.6: pH, condutividade e concentração de triclosan de cada matriz original.	32
Tabela 3.7: Valores obtidos para pH e condutividade elétrica de cada matriz utilizada.	33

SIGLAS E ACRÓNIMOS

AC – Corrente Alternada (*Alternating Current*)

CEFITEC – Centro de Física e Investigação Tecnológica

CNT – Nanotubos de Carbono (*Carbon Nanotubes*)

DC – Corrente Contínua (*Direct Current*)

ENR – *Enoy-acyl Carrier protein Reductase*

ETAR – Estação de Tratamento de Águas Residuais

FCT – Faculdade de Ciências e Tecnologia

IDE – Eléktrods Interdigitados (*Interdigitated Electrodes*)

IgA – Imunoglobulina A

LbL – Camada-por-Camada (*Layer-by-Layer*)

MWCNT – Nanotubos de Carbono de Paredes Múltiplas (*Multi-Walled Carbon Nanotubes*)

OG – Óxido de Grafeno

PAH – Polí(hidrocloro de alilalanina)

PCA – Análise de Componentes Principais (*Principal Component Analysis*)

PPCP – Produtos Farmacêuticos e de Cuidado Pessoal (*Pharmaceutical and Personal Care Products*)

PVD – Deposição Física em Fase de Vapor (*Physical Vapour Deposition*)

RC – Resistência e condensador

RF – Radiofrequência

RNA – Ácido Ribonucleico (*Ribonucleic Acid*)

SPR – *Surface Plasmon Resonance*

SWCNT – Nanotubos de Carbono de Parede Única (*Single-Walled Carbon Nanotubes*)

TCS – Triclosan

UNL – Universidade NOVA de Lisboa

SIMBOLOGIA

B – campo magnético

C – capacitância

E – campo elétrico

F – força

f – frequência

I – corrente

$i(t)$ – corrente total num dado instante

I_C – amplitude da corrente no condensador

$i_C(t)$ – corrente no condensador num dado instante

I_R – amplitude de corrente na resistência

$i_R(t)$ – corrente na resistência num dado instante

K – constante de célula

R – resistência

t – tempo

V – tensão

$v_C(t)$ – tensão no condensador num dado instante

$v_L(t)$ – tensão na bobina num dado instante

$v_R(t)$ – tensão na resistência num dado instante

v – velocidade

X_C – reactância capacitiva

X_L – reactância indutiva

Z – impedância

ω – frequência angular

q – carga elétrica

θ – ângulo de fase

δ – ângulo de perdas

INTRODUÇÃO

1.1 Contextualização

Hoje em dia, existe em todo o mundo um consumo diário elevado de produtos farmacêuticos e de cuidado pessoal (PPCPs – *Pharmaceutical and Personal Care Products*). Estes produtos contêm um grande número de compostos químicos, entre os quais se destaca o triclosan (5-cloro-2-(2,4-diclorofenoxi)fenol – TCS) [1].

O TCS é um composto fenol clorado com dois anéis aromáticos, encontrando-se em fase sólida na forma de um pó de cor branca, podendo estar nas formas não-ionizada ou ionizada em solução [2]. Tem uma solubilidade muito baixa em água mas elevada em metanol ou etanol, e também possui alta lipofilicidade, isto é, afinidade e solubilidade em lípidos [3]. Este composto é antibacteriano e antifúngico e, por isso, é utilizado em PPCPs, tecidos e plásticos globalmente [4]. Nomeadamente, na Europa, América do Norte e Ásia, é usado na constituição de desinfetantes, sabonetes, detergentes, pastas dentífricas, desinfetantes bucais, tecidos, desodorizantes, champôs, cremes, aditivos plásticos, e ainda em produtos veterinários, industriais e de limpeza doméstica [2], em concentrações geralmente entre 0,1 e 0,3 % [5]. Só nos Estados Unidos da América (EUA), o TCS tem sido usado desde 1960, podendo ser referido também como Irgasan DP300, CH3565, GP41-353, FAT 80'023 e Irgacare MP. A capacidade antibacteriana e antifúngica do TCS provém da sua ação de bloqueio da síntese lipídica em bactérias, quando em baixas concentrações, através da inibição específica da ENR – *enoy-acyl carrier protein reductase* [4], uma enzima crucial nesta síntese, e também do efeito de permeabilização da membrana celular bacteriana, quando em concentrações mais elevadas, incidindo na síntese de RNA e na produção de macromoléculas [2]. No entanto, tem havido uma preocupação cada vez maior com o possível efeito contaminante e perigos para o ambiente e saúde humana por parte dos compostos químicos contidos no PPCPs, incluindo o TCS, pois a larga utilização destes produtos permite a entrada dos compostos no meio ambiente por vários modos. De facto, a União Europeia e a Agência de Proteção Ambiental dos EUA desenvolveram listas de poluentes prioritários, onde se incluem compostos denominados de contaminantes orgânicos emergentes (“substâncias químicas sem regulamentação, que se suspeita que afetam o ambiente ou cujos efeitos são desconhecidos” [6]), e é proposto que PPCPs como o TCS sejam incluídos nestas listas [7].

Especificamente, a maior parte do TCS é descartado nos esgotos municipais e passa depois por tratamento em ETARs, onde sofre biodegradação e pode ser absorvido ou adsorvido por outros compostos, resultando na sua chegada a cursos de água superficiais (como rios, mares e oceanos) através dos efluentes. Daqui, poderá chegar à água potável [8]. Por outro lado, foram feitos estudos onde o TCS foi detetado em amostras de urina, sangue e leite materno em várias regiões do planeta, o que sugere que a população em geral está exposta a este composto [8]. De facto, são várias as preocupações relativas ao TCS, incluindo a sua persistência e acumulação no meio ambiente [8], a sua atividade estrogénica e androgénica [9], a disrupção das funções da tiroide [4,5] e perturbação da função endócrina em células humanas [8]. Por outro lado, tendo em conta que vários estudos verificaram a presença de TCS em leite materno [5], levantam-se também preocupações relativamente à sua transmissão para o bebé, tendo já sido detetados vestígios de TCS em bebés de mães expostas a este composto [5,10]. Finalmente, o TCS também poderá estar associado ao progresso do cancro da mama, devido à sua atividade estrogénica em células humanas deste tipo de cancro [11,12]. De facto, tendo em conta que o estrogénio pode promover o crescimento do tumor mamário [11] e que uma das vias de exposição a esta hormona são os produtos cosméticos, nomeadamente através da aplicação de desodorizantes e cremes/loções na zona das axilas e do peito, a atividade estrogénica do TCS torna-o um potencial fator de progresso do cancro da mama [13].

Assim, torna-se relevante desenvolver e otimizar um método de deteção de baixas concentrações de TCS em soluções aquosas, nomeadamente, em amostras de leite materno, devido aos potenciais efeitos nefastos para a mãe e para o bebé. É também importante que este dispositivo possa ser desenvolvido com o mínimo de recursos e gastos, mas com boa sensibilidade. Deste modo, pretende-se desenvolver um sensor quantitativo, simples e barato, capaz de detetar concentrações baixas de TCS, com limite de deteção inferior aos dos métodos existentes e da ordem dos nano e picomolar.

Presentemente, existem vários métodos de deteção de TCS. Usando técnicas eletroquímicas, toma-se partido do facto de o TCS ser electroquimicamente ativo e poder ser irreversivelmente oxidado [14]. Entre estas técnicas salientam-se a voltametria cíclica [14,15], amperometria [16] e espectroscopia de impedância eletroquímica [15], através da utilização de três eléctrodos (um de referência, um de trabalho e um auxiliar). Também já foram usados métodos mais complexos, tais como a cromatografia líquida [14,17] e gasosa [18], métodos de luminescência [19], SPR (do inglês *surface plasmon resonance*) [20] e imunoensaio [21]. As matrizes onde foi aferida a presença de TCS incluem leite materno, sangue, plasma e urina humanos, soluções aquosas de pasta dos dentes, elixir bucal, desinfetante para as mãos e gel de banho, água ultrapura e águas residuais (influyente e efluente). Na tabela 1.1 apresentam-se os valores de deteção de TCS mais baixos de entre os métodos referidos, juntamente com a matriz, a técnica de deteção e os materiais utilizados.

Propõe-se, assim, desenvolver um sensor baseado em filmes finos de nanotubos de carbono – CNTs (*carbon nanotubes*) que seja capaz de distinguir a presença de TCS e detetar

concentrações deste composto da ordem dos nano e picomolar. A técnica de deposição será a pulverização catódica, um método rápido e que necessita de poucos recursos, comparativamente com os métodos que têm sido utilizados. Adicionalmente, serão feitos filmes finos de dióxido de titânio, TiO_2 , também por pulverização catódica, e de poli(hidroclorato de alilamina)/óxido de grafeno (PAH/OG), pela técnica de LbL (*layer-by-layer*), de forma a comparar os resultados entre todos os tipos de filmes e selecionar qual ou quais são mais eficientes para o objetivo pretendido. Os filmes finos produzidos serão testados em soluções com diversas concentrações de TCS, por espectroscopia de impedância, que constitui o método de deteção selecionado.

Esta dissertação encontra-se dividida em mais quatro capítulos, sendo eles o capítulo 2 – Revisão Bibliográfica, onde será feita uma explicitação dos conceitos e técnicas necessários à compreensão da tese, o capítulo 3 – Materiais e Métodos, onde serão apresentados os procedimentos e também os materiais e reagentes com os quais foi feito o trabalho experimental assim como o método de análise utilizado, o capítulo 4 – Resultados e Discussão, onde serão mostrados e discutidos os resultados obtidos pela espectroscopia de impedância e pela análise de componentes principais, e o capítulo 5 – Conclusões e Perspetivas Futuras, onde serão apresentadas as conclusões obtidas a partir do trabalho realizado e uma reflexão sobre possíveis seguimentos a esta dissertação.

Este projeto foi desenvolvido no CEFITEC – Centro de Física e Investigação Tecnológica do Departamento de Física da FCT/UNL. Com o presente trabalho, pretende-se desenvolver um sensor para detetar baixas concentrações de TCS com base no conceito de língua eletrónica, explicitado no próximo subcapítulo, tendo em conta projetos com objetivo semelhante já desenvolvidos com sucesso no CEFITEC [22–26].

Tabela 1.1: Matrices, técnicas de detecção, materiais utilizados e limites de detecção de alguns sensores de TCS.

Matriz	Técnica	Materiais	Limite de detecção (M)	Referências
Leite Materno	Cromatografia gasosa/espectroscopia de massa por captura de elétron	<i>n</i> -hexano/acetona	$6,2 \times 10^{-11}$	[36]
Solução aquosa de pasta dos dentes, elixir bucal e desinfetante das mãos	Voltametria cíclica	Nanotubos de carbono de paredes múltiplas	57×10^{-9}	[14]
Solução aquosa de pasta dos dentes, elixir bucal e desinfetante das mãos	Voltametria cíclica e espectroscopia de impedância	<i>Nanodots</i> de carbono e quitosano	$10,4 \times 10^{-9}$	[15]
Solução aquosa de desinfetante de mãos, gel de cara e de banho	Cromatografia líquida	Cloreto de sódio	$0,311 \times 10^{-9}$	[17]
Águas residuais	SPR	<i>poly(2-hydroxyethyl methacrylate-methacryloylamidoglutamic acid)</i> [p(HEMAGA)]	$58,7 \times 10^{-12}$	[20]

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Leite materno

O leite materno é constituído maioritariamente por proteínas, gorduras e lactose, que são macronutrientes, e também por alguns micronutrientes como vitaminas. A composição em proteínas, gorduras e lactose do leite materno é estimada em 0,6 a 1,4 g·dL⁻¹, 1,8 a 8,9 g·dL⁻¹ e 6,4 a 7,6 g·dL⁻¹, respetivamente [27,28]. A maior parte das proteínas dividem-se em caseínas e proteínas do soro do leite (seroproteínas), sendo as mais abundantes a lactoferrina, α -lactalbumina, IgA, lisozima e albumina do soro e também proteínas da membrana dos glóbulos de gordura do leite. As gorduras mais abundantes no leite materno são os ácidos palmíticos e oleicos, sendo os mais relevantes o ácido linoleico, o ácido α -linoleico, ácidos gordos ómega-3 e esfingolípidos. Além da lactose, também contém outros hidratos de carbono como galacto-oligosacáridos. Finalmente, contém iões cloreto e metais como sódio, cálcio, magnésio e potássio [27,29,30].

Os constituintes do leite materno afetam o seu comportamento elétrico, nomeadamente a sua condutividade elétrica. De facto, os iões cloreto, o sódio e o potássio funcionam como eletrólitos nesta mistura heterogénea, aumentando a sua condutividade. Por outro lado, os elementos não eletrólitos como a lactose, as proteínas e as gorduras contribuem apenas indiretamente para a condutividade elétrica ao influenciarem a viscosidade do meio e o movimento de iões. Como tal, obstruem a passagem das partículas carregadas e promovem a diminuição da condutividade elétrica do leite materno [31].

Em 2002, na Suécia, foi detetado TCS pela primeira vez em amostras aleatórias de leite materno [32]. Atualmente, os valores de concentração de TCS encontrados variam entre 10⁻¹¹ M e 10⁻⁶ M [33–36].

2.2 Língua Eletrónica

Neste projeto, o dispositivo que se pretende desenvolver é fundamentalmente um sensor. Como tal, é importante primeiramente definir esta palavra. Um sensor é um dispositivo usado para detetar uma variável física, o que inclui, mas não exclusivamente, temperatura, deformação,

humidade, pressão, massa, luz e potencial elétrico, com posterior conversão, através de um componente chamado transdutor, destas variáveis num sinal acessível – por norma, uma tensão, cujo valor será diretamente proporcional à intensidade da variável [37]. Assim, podemos ter sensores para inúmeras variáveis, podendo estas ser componentes biológicos ou compostos orgânicos, e nestes casos os sensores chamar-se-ão biossensor e sensor molecular, respetivamente.

A língua eletrónica é um tipo de sensor baseado num conjunto de sensores físicos e/ou químicos. Este conceito partiu do desenvolvimento de sensores de sabor, à semelhança do que ocorre na língua humana com as papilas gustativas. Com esse intuito, foram desenvolvidos ao longo dos anos sistemas de sensores de sabor constituídos por conjuntos de unidades sensoriais analíticas, que detetam características de diferentes sabores através de membranas e técnicas eletroquímicas [38]. Por definição, uma língua eletrónica é um instrumento analítico constituído por um conjunto de sensores não-específicos e de baixa seletividade, com elevada estabilidade e sensibilidade cruzada para diferentes espécies numa solução [39]. Utilizam-se sensores de baixa seletividade em analogia aos sistemas de sabor de mamíferos, sendo que, na língua, existem milhões de recetores não específicos que respondem a diferentes substâncias [38].

Este sensor é por norma utilizado em soluções aquosas, e, nos últimos anos, foram desenvolvidos três tipos de língua eletrónica, baseados em deteção por potenciometria, por espectroscopia de impedância e por voltametria cíclica [38]. Neste projeto, irá ser usado o método de deteção por espectroscopia de impedância, sendo que um estudo de M. Ferreira *et al.* provou, em 2003, que este método é mais vantajoso em línguas eletrónicas constituídas por filmes finos de vários materiais do que os métodos de potenciometria e voltametria [40]. Outra vantagem da análise por espectroscopia de impedância é não necessitar de um eléctrodo de referência, ao contrário das restantes técnicas eletroquímicas, nem que o material de medição seja eletroativo. É um método que apresenta versatilidade de medidas, instrumentação simples e rapidez de medição [41].

Neste contexto, a língua eletrónica é produzida desenvolvendo um conjunto de sensores para os quais é medida a sua resposta elétrica, e os dados obtidos são analisados por métodos matemáticos. Neste trabalho, foram produzidos filmes finos por pulverização catódica e por LbL, sendo que a técnica de caracterização foi a espectroscopia de impedância e foi utilizado o método de análise de componentes principais para analisar os dados obtidos com a língua eletrónica desenvolvida. Estes temas serão abordados nas próximas subsecções.

2.3 Pulverização catódica

A deposição dos filmes finos de CNTs e de TiO₂ foi realizada através da técnica de pulverização catódica assistida por cátodo magnetron.

A técnica de pulverização catódica é um método de deposição física em fase vapor (PVD – *physical vapour deposition*), onde um filme fino de um certo material é formado por átomos

desse material que são diretamente transportados através da fase de vapor [42]. Esta fase de vapor consiste num plasma, que pode ser definido como o quarto estado da matéria (além de sólido, líquido e gasoso), considerando-se como um gás parcial ou totalmente ionizado, uma vez que consiste de átomos, iões e eletrões livres [43].

No processo de pulverização catódica, existem dois elétrodos – um cátodo e um ânodo – dentro de uma câmara de vácuo. Inserindo um gás na câmara de vácuo com uma atmosfera rarefeita (por norma, entre 10^{-3} mbar e 10^{-1} mbar) e aplicando uma diferença de potencial entre o ânodo e o cátodo, é gerada uma descarga elétrica luminescente – o plasma [44,45]. Assim, o campo elétrico, \vec{E} , formado está orientado em direção ao cátodo, e, conseqüentemente, os eletrões livres existentes no gás, com carga q , provenientes de radiação cósmica e radioatividade natural, são acelerados no sentido oposto ao campo, em direção ao ânodo ou substrato, de acordo com a força elétrica, $\vec{F} = q\vec{E}$, a que ficam submetidos [46].

No seu caminho, estes eletrões colidem inelasticamente com os átomos do gás, ionizando-os positivamente, levando a que os iões produzidos sejam acelerados no mesmo sentido do campo, embatendo no cátodo, ou alvo, e provocando a remoção dos átomos deste – processo designado por “pulverização”. [44,45].

A ionização dos átomos do gás também provoca a libertação de um eletrão por parte dos átomos, o qual repetirá o processo de colisão referido, contribuindo para a ionização no plasma. Os eletrões livres podem, no entanto, não ionizar os átomos do gás, mas apenas excitá-los. É da desexcitação destes átomos que resulta a luminescência do plasma, e a intensidade deste depende da densidade de eletrões livres [46]. Devido ao facto de terem menor massa, os eletrões movem-se com maior velocidade do que os iões, afastando-se do cátodo mais rapidamente do que os iões o atingem. Por este motivo, ocorre uma acumulação de catiões (cargas positivas) perto do cátodo, o que eleva o potencial do plasma nessa zona e diminui a diferença de potencial nas restantes zonas (a este espaço chama-se “*Crookes dark space*”). Adicionalmente, ocorrem menos colisões entre eletrões e átomos, o que leva a que os iões atinjam mais facilmente o alvo, ocorrendo uma transferência de momento linear entre estes e os átomos constituintes do material do alvo, e conseqüentemente a sua remoção. Isto permite que estes átomos se desloquem através do plasma na fase de vapor e condensem em camadas ao atingir o substrato, sob a forma de um filme fino [42,47]. Na figura 2.1 encontra-se uma representação deste processo.

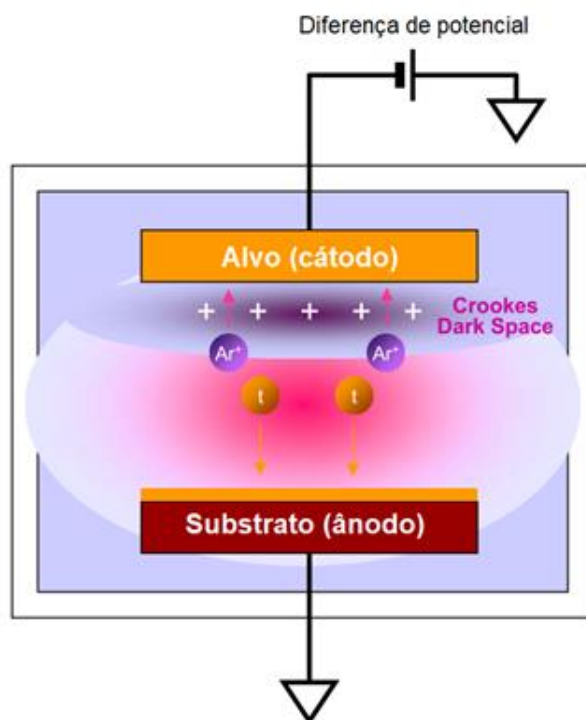


Figura 2.1: Representação esquemática da pulverização catódica.

Os círculos com "Ar+" simbolizam os catiões de argon e os círculos com "t" simbolizam os átomos do alvo (*target*). Adaptado de [42].

No entanto, da interação iónica com a superfície do substrato surgem processos de colisão e difusão, isto é, efeitos elásticos e inelásticos, tais como se pode observar na figura 2.2.

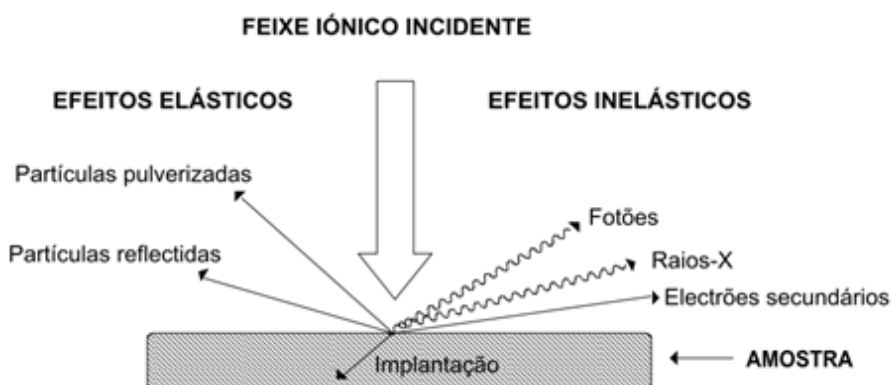


Figura 2.2: Interações entre iões incidentes e a superfície do cátodo.

Retirado de [45].

De facto, o bombardeamento de iões também provoca a emissão de eletrões secundários do cátodo, que podem colidir com os átomos do gás, ocorrendo, assim, uma quantidade de ionização necessária para a manutenção do plasma [44,47]. Também é possível observar que não ocorre apenas a remoção de átomos do alvo, mas também a emissão de outras partículas e a implantação e reflexão de iões. De modo a ocorrer a ejeção de partículas do alvo, é necessário que os iões incidentes transfiram energia suficiente a estas, na ordem dos 20 eV a 40 eV, para superarem as energias de ligação que as mantêm presas ao alvo, ocorrendo uma

sequência de colisões com transferência de momento linear e alteração da direção do vetor momento linear [44,45].

Apenas algumas das interações resultam na remoção de átomos do alvo, sendo que as restantes levam a uma transferência de energia que é transformada em calor, provocando um aquecimento do cátodo, e, por este motivo, é instalado um sistema de refrigeração associado a este. A taxa de deposição de átomos do alvo no substrato, R , é inversamente proporcional à distância entre os dois eletrodos, L , e à pressão do gás na câmara de vácuo, P [42]:

$$R \propto \frac{1}{L \times P} \quad (2.1)$$

Esta relação permite concluir que uma menor pressão aplicada promove uma maior taxa de deposição, o que faz sentido, pois os átomos do alvo colidem com as partículas do plasma no seu caminho até ao substrato, sofrendo dispersão, o que diminui o seu livre percurso médio. Por outro lado, se a pressão do gás for demasiado baixa, o livre percurso médio dos eletrões livres aumenta, levando a que os eletrões secundários atinjam o ânodo antes de colidirem com os átomos de gás, e não é possível manter a descarga luminescente [42,46].

Pode também definir-se o rendimento da pulverização como o número médio de átomos removidos da superfície do alvo por ião incidente [44].

2.3.1 Pulverização catódica RF assistida por cátodo magnetron

O processo de pulverização catódica simples tem, no entanto, limitações, pois apresenta taxas de deposição baixas, reduzida eficiência de ionização no plasma e efeitos de aquecimento de substrato consideráveis [47]. Para colmatar estas limitações, surgiu o método de pulverização catódica assistida por magnetron. Neste processo, é induzido um campo magnético paralelo à superfície do alvo, que permite confinar o movimento dos eletrões secundários na vizinhança do cátodo. De facto, quando sob o efeito de um campo elétrico \vec{E} e de um campo magnético \vec{B} , um eletrão de carga q adquire velocidade \vec{v} e força \vec{F} que é descrita pela Força de Lorentz:

$$\vec{F} = q(\vec{E} + \vec{v} \times \vec{B}) \quad (2.2)$$

Assim, os eletrões seguem as linhas de campo magnético, descrevendo órbitas helicoidais em torno destas. Deste modo, aumenta a probabilidade de colisão entre os eletrões e os átomos de gás, elevando a taxa de ionização, o que resulta numa maior densidade de plasma junto ao alvo. Consequentemente, há um aumento do bombardeamento iónico do alvo, levando a uma maior taxa de remoção de átomos deste e, como tal, maior taxa de deposição. Este processo permite, então, que a descarga luminescente possa ser mantida com pressões de trabalho e valores de tensão menores [44,46,47]. Por outro lado, também previne o aquecimento do alvo, pois reduz a percentagem de eletrões que colide com o alvo [48]. Um esquema de um sistema de pulverização catódica assistida por cátodo magnetron pode ser observado na figura 2.3.

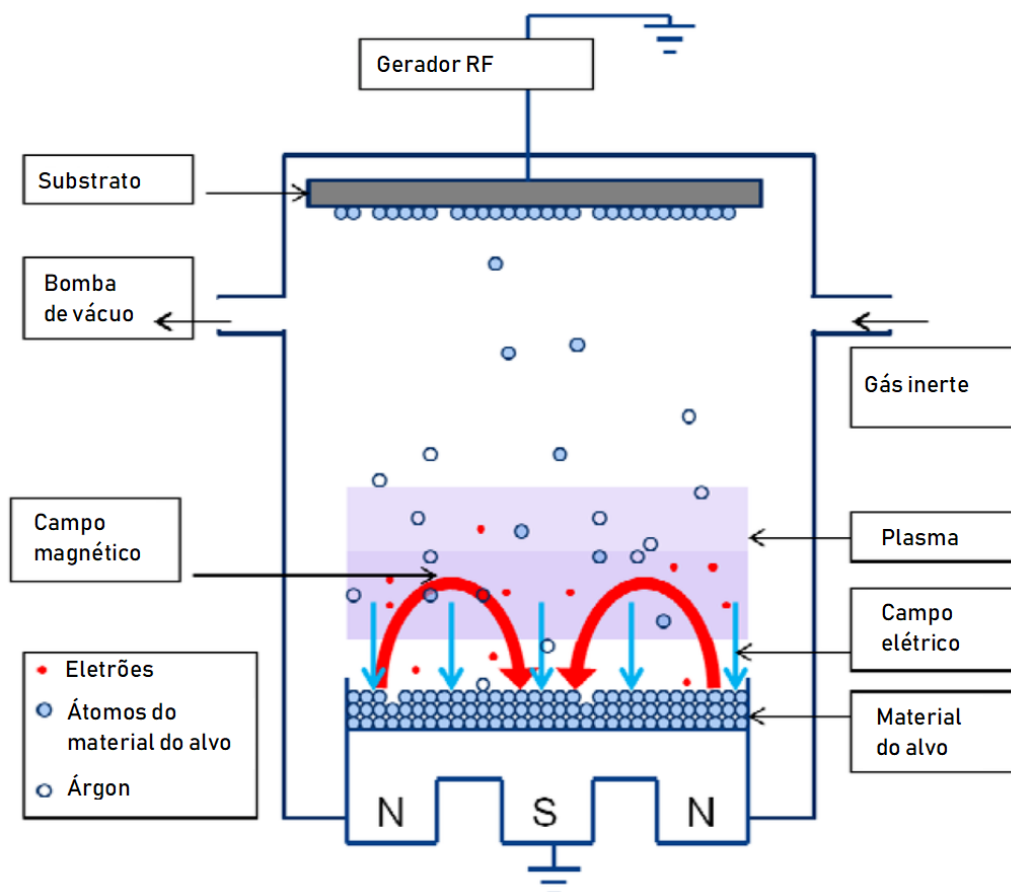


Figura 2.3: Representação esquemática de pulverização catódica RF assistida por cátodo magnetrão.
Adaptado de [49].

No entanto, se o material do alvo for isolante, eventualmente ocorre extinção da descarga pois há um aumento de potencial no alvo devido à acumulação de carga na superfície deste. Para solucionar este problema, utiliza-se a pulverização catódica por radiofrequência (RF), isto é, a fonte será de corrente alternada (AC) e não de corrente contínua (DC), funcionando a frequências da ordem das radiofrequências médias (300 kHz a 3 MHz). Com este método, a polarização da diferença de potencial é alternada regularmente e a descarga elétrica luminescente é mantida, permitindo, tal como a aplicação do magnetrão, operar a pressões de trabalho e valores de tensão mais reduzidos [42].

2.4 Espectroscopia de impedância

A espectroscopia de impedância é um método de detecção que se baseia na caracterização de várias propriedades elétricas de materiais e interfaces através do uso de elétrodos condutores, já que a variação destas propriedades elétricas pode ser simulada por um circuito equivalente de resistências e condensadores [50].

Num circuito elétrico, existem elementos que oferecem resistência à passagem de corrente elétrica: resistências, bobinas e condensadores. Os circuitos podem ser DC ou AC,

distinguindo-se um do outro pelo facto de, no primeiro, a corrente ter sempre o mesmo sentido ao longo do circuito, e, no segundo, este ser alternado com uma determinada frequência.

Num circuito DC, apenas as resistências contribuem para o entrave à corrente, onde a dissipação de energia ocorre sob a forma de calor devido às colisões entre as partículas carregadas com a estrutura interna do elemento. Ao usar um circuito AC, as bobinas e os condensadores oferecem resistência ao movimento da corrente, devido à formação de campos elétricos e magnéticos induzidos pela variação desta, ocorrendo uma dissipação de energia sem perdas de calor. Assim, no modo AC, a resistência oferecida por estes elementos chama-se reactância, e o nome “resistência” é mantido para denominar aquela que é realizada pelo elemento resistência [51,52].

A impedância de um circuito AC define-se como a ação conjunta da resistência e reactância desse circuito. Como tal, consideremos uma corrente total i num circuito AC com uma resistência, uma bobina e um condensador em série, definida por um sinal sinusoidal como $i(t) = I \cos(\omega t)$, onde ω é a frequência angular. Tendo em conta a Lei de Ohm, o valor da tensão na resistência, v_R , será dado por:

$$v_R(t) = Ri = RI \cos(\omega t) \quad (2.3)$$

Para os outros dois elementos resistivos, sabe-se que a tensão da bobina, v_L , será dada por:

$$v_L(t) = \frac{di(t)}{dt} L \quad (2.4)$$

Onde L é a constante da bobina.

E a corrente no condensador, i_C , será dada por:

$$i_C(t) = \frac{dv(t)}{dt} C \quad (2.5)$$

Onde C é a capacitância do condensador.

Daqui, tendo em conta que a corrente é a taxa temporal da carga q , isto é, $q = \int i dt$, e calculando $\frac{di(t)}{dt}$ na equação 2.4, obtém-se [50,51]:

$$v_L(t) = -wLI \sin(\omega t) = wLI \cos(\omega t + \frac{\pi}{2}) \quad (2.6)$$

$$v_C(t) = \frac{q}{C} = (\frac{1}{\omega C}) I \sin(\omega t) = \frac{I}{\omega C} \cos(\omega t - \frac{\pi}{2}) \quad (2.7)$$

Podemos observar que, na bobina, a corrente está atrasada de $\frac{\pi}{2}$ em relação à tensão, ocorrendo o oposto no condensador. Por outro lado, a partir das amplitudes de tensão de cada elemento resistivo, é possível definir uma relação de proporcionalidade entre os valores máximos

de tensão e corrente em todos eles. Realizando a soma algébrica das tensões em cada elemento, resulta:

$$v(t) = RI \cos(\omega t) + \left(\frac{1}{\omega C} - \omega L\right)I \sin(\omega t) \quad (2.8)$$

Esta equação pode ser reescrita como:

$$v(t) = V \cos(\omega t) \quad (2.9)$$

Onde:

$$V = I \sqrt{R^2 + \left(\omega L - \frac{1}{\omega C}\right)^2} \quad (2.10)$$

Esta expressão está na forma da Lei de Ohm, $V = RI$, e definindo $X_L = \omega L$ e $X_C = \frac{1}{\omega C}$ como as reactâncias indutiva e capacitiva, respetivamente, podemos obter o módulo da impedância Z do circuito:

$$Z = \sqrt{R^2 + (X_L - X_C)^2} \quad (2.11)$$

E o módulo da tensão total do circuito [51]:

$$V = ZI \quad (2.12)$$

Observando a equação 2.11, pode comparar-se a relação entre a impedância e a resistência e reactância a um triângulo retângulo, sendo Z a hipotenusa. O ângulo definido é chamado o ângulo de fase, θ , e corresponde ao desfasamento temporal entre a tensão e a corrente totais máximas, e é dado por:

$$\theta = \tan^{-1} \left(\frac{X_L - X_C}{R} \right) \quad (2.13)$$

Em condições ideais, o desfasamento é de $\frac{\pi}{2}$ em módulo, sendo que num circuito capacitivo a corrente está adiantada em relação à tensão, e num circuito indutivo a corrente está atrasada em relação à tensão.

No entanto, os circuitos usados em instrumentação não são ideais, pelo que o desfasamento não será de $\frac{\pi}{2}$ mas sim de um ângulo δ . Sendo assim, tem de haver uma análise complexa para podermos definir este ângulo.

Tendo em conta a relação de Euler, $e^{-j\omega t} = \cos(\omega t) + j \sin(\omega t)$, sendo j o número imaginário $j = \sqrt{-1}$, podemos reescrever o valor da impedância do circuito como uma expressão mais generalizada:

$$Z = \left(R + j\omega L + \frac{1}{j\omega C} \right) = R + j \left(\omega L - \frac{1}{\omega C} \right) = R + j(X_L - X_C) \quad (2.14)$$

Assim, Z é escrito na forma de um número complexo, e, definindo Z' como a parte real de Z e Z'' como a parte imaginária, o vetor $Z = Z' + jZ''$ pode ser representado através de coordenadas retangulares e polares, como mostra a figura 2.4.

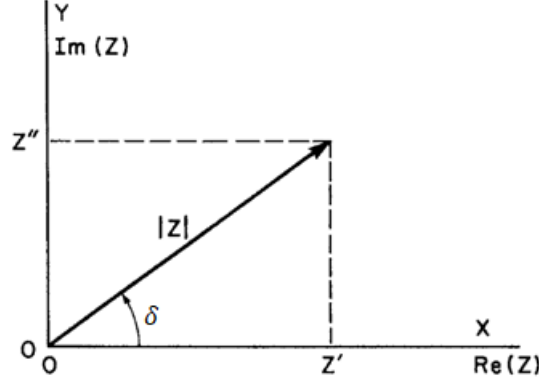


Figura 2.4: Impedância Z representada como um vetor planar com coordenadas retangulares e polares.

Z' é a parte real de Z , Z'' é a parte imaginária de Z e δ é o ângulo de perdas. Adaptado de [50].

Deste modo, temos as relações [50]:

$$Z = |Z|e^{j\delta} \quad (2.15)$$

$$|Z| = \sqrt{(Z')^2 + (Z'')^2} \quad (2.16)$$

$$\delta = \tan^{-1}\left(\frac{Z''}{Z'}\right) \quad (2.17)$$

Num circuito capacitivo em modo AC, este ângulo δ também é denominado como ângulo de perdas, e ao valor da sua tangente chama-se fator de dissipação ou tangente de perdas, uma vez que tem em conta a dissipação de energia que ocorre nos condensadores não ideais, devido ao material do dielétrico presente no condensador que pode oferecer resistência mecânica às partículas carregadas. Assim, a tangente de perdas também se pode definir como a relação entre a corrente dissipada pela componente de reactância (o condensador), I_C , e a corrente dissipada pela componente de resistência, I_R :

$$\tan \delta = \frac{I_R}{I_C} \quad (2.18)$$

Como tal, um bom dielétrico caracteriza-se por ter um valor baixo de tangente de perdas, aproximando-se do desfasamento ideal de $-\frac{\pi}{2}$, isto é, a tensão está atrasada deste valor em relação à corrente [52–54].

Assim, a caracterização da variação de impedância pode ser usada para estudar as alterações das partículas carregadas nas interfaces de materiais tanto sólidos como líquidos, incluindo semicondutores e isolantes [50].

De modo a obter esta caracterização com o método de espectroscopia de impedância, é aplicado um estímulo elétrico na interface do substrato a estudar que provoca uma resposta elétrica geral. Esta resposta pode ser causada por vários processos, entre os quais o movimento de eletrões no material condutor, a transferência de eletrões na interface eletrodo-solução devido a reações de oxidação-redução e o movimento de iões e aglomerados de átomos devido a defeitos mecânicos no substrato. A corrente gerada pelo movimento de partículas carregadas depende da resistência oferecida pelos eletrodos e pela solução e do número de reações eletrodo-solução [50].

Por norma, o estímulo elétrico induzido passa pela aplicação de um sinal variável de tensão ou corrente com frequências discretas na interface do material, e a partir daí medir o valor de impedância, através da medição do ângulo de fase e da intensidade da corrente resultante (as partes real e imaginária). Aplicar sinais sinusoidais oferece um bom ratio sinal/ruído para cada frequência escolhida e permite analisar a linearidade da resposta do sistema. Este processo pode ser feito através de um circuito analógico ou de uma análise com transformada rápida de Fourier, sendo que os instrumentos atuais obtêm a impedância em função da frequência automaticamente, numa gama de 1mHz a 1MHz [22,50]. É a partir desta resposta que a espectroscopia de impedância permite analisar quaisquer propriedades do substrato em estudo ou estímulos exteriores que influenciem a condutividade de um sistema de eletrodos. Esta técnica é capaz, então, de estudar parâmetros intrínsecos ao material, como condutividade, constante dielétrica, corrente e concentrações de equilíbrio de espécies carregadas, mas também características inerentes à interface eletrodo-solução, como taxas de adsorção-reação, a capacitância na região de interface e o coeficiente de difusão de espécies neutras no eletrodo. Por este motivo, a espectroscopia de impedância tem sido cada vez mais usada nas áreas do fabrico de materiais, análise de desempenho mecânico de motores, análise de corrosão e na tecnologia de filmes finos, onde esta tese se insere [50].

Neste trabalho, foram utilizados substratos constituídos por dois eletrodos de ouro – material condutor – sobre uma placa de vidro – o dielétrico. Estes eletrodos são interdigitados (IDE – *interdigitated electrodes*), constituídos por duas bandas que terminam numa zona de “dedos” interpostos. Sobre estes, pode ser depositado um filme fino. Na figura 2.5 encontra-se uma representação esquemática de um sistema de espectroscopia de impedância instalado para este tipo de substratos, similar ao que foi utilizado neste trabalho.

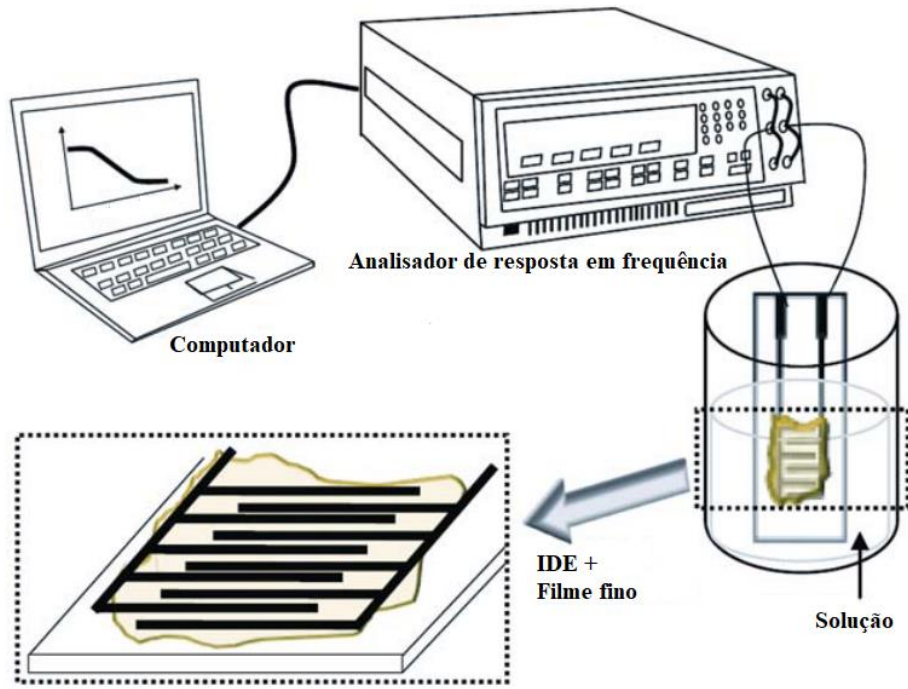


Figura 2.5: Representação da configuração de um sistema de espectroscopia de impedância. Analisador de impedância com resposta em frequência ligado a um software e analisando um substrato com IDE com um filme fino depositado, mergulhado numa solução. Adaptado de [41].

Como já foi referido, para que seja possível a medição de impedância é necessário que o analisador defina um circuito equivalente para produzir um valor estimado deste parâmetro. Por norma, é escolhido um circuito equivalente constituído por resistências e condensadores [50].

Tendo em conta a configuração física dos IDE, é possível comparar a disposição dos “dedos” de ouro no vidro com um condensador de placas paralelas, entre as quais está um material dielétrico. Aplicando uma diferença de potencial entre as placas, ou entre os elétrodos, é gerado um campo elétrico que acelera as partículas carregadas positivamente no sentido do maior para o menor potencial. O analisador de impedância utilizado ao longo deste trabalho, explicitado no capítulo 3 – Materiais e Métodos, encontra-se programado por *default* para usar um circuito equivalente RC (resistência e condensador) em modo paralelo. Assim, ter-se-á em conta este circuito para definir o valor de impedância e tangente de perdas.

Considerando uma tensão AC do tipo sinusoidal, $v(t) = V \cos(\omega t)$, aplicada a este circuito, temos que a corrente instantânea será dada pelas equações 2.19 e 2.20, para a resistência e para o condensador, respetivamente:

$$i_R = \frac{V \cos(\omega t)}{R} \quad (2.19)$$

$$i_C = \frac{dq}{dt} = C \frac{dv}{dt} = -\omega CV \sin(\omega t) = -\frac{V}{X_C} \sin(\omega t) \quad (2.20)$$

Definindo $I_R = \frac{V}{R}$ como a amplitude da corrente na resistência e $I_C = -\frac{V}{X_C}$ como a amplitude da corrente no condensador, podemos definir a amplitude total de corrente como:

$$I = \sqrt{(I_R)^2 + (I_C)^2} \quad (2.21)$$

E a tangente de perdas será dada pela razão entre I_C e I_R , equação 2.18. Por outro lado, foi definido que a amplitude da impedância é dada pela equação 2.16. O espectro de impedância, dado pela resposta da impedância (as partes real e imaginária) em função da frequência aplicada, num circuito RC paralelo, pode ser observado na figura 2.6.

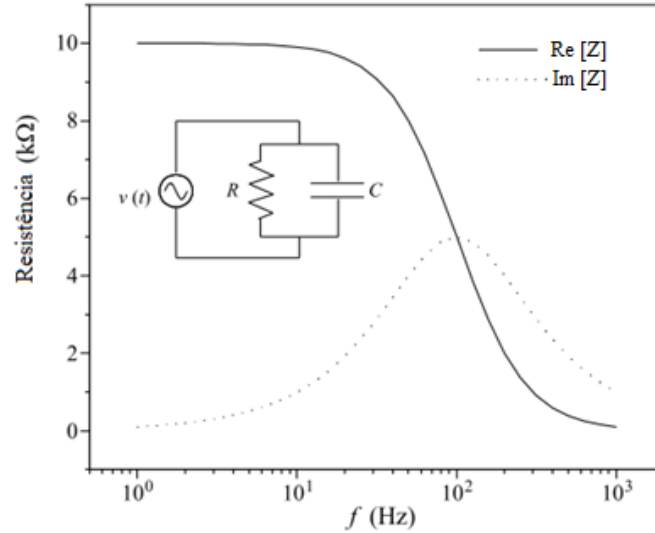


Figura 2.6: Espectro de impedância para um circuito RC paralelo.

Representação da parte imaginária e real da impedância Z em função da frequência f e ilustração do circuito RC paralelo com tensão AC do tipo sinusoidal. Adaptado de [51].

Tendo em conta que, num circuito RC, a parte imaginária só tem o contributo do condensador, e que, num circuito em paralelo, a impedância equivalente é dada pela fórmula [51]:

$$\frac{1}{Z} = \frac{1}{Z_1} + \frac{1}{Z_2} + \dots + \frac{1}{Z_n} \quad (2.22)$$

Neste caso, a equação será:

$$\frac{1}{Z} = \frac{1}{R} + j\omega C \quad (2.23)$$

E, assim, a impedância é dada por:

$$Z = \frac{R}{1 + (\omega RC)^2} - \frac{j\omega R^2 C}{1 + (\omega RC)^2} \quad (2.24)$$

Com módulo:

$$|Z| = \frac{R\sqrt{1 + (\omega RC)^2}}{1 + (\omega RC)^2} \quad (2.25)$$

2.5 Análise de componentes principais

Ao utilizar a espectroscopia de impedância como método de detecção de TCS, obtêm-se inúmeros resultados a partir das várias variáveis medidas por esta técnica, uma vez que será usado num grande número de concentrações molares do composto. Como tal, é importante poder reduzir o número de variáveis mantendo a maior parte da informação original, de modo a conseguir uma análise mais expedita e simplificada.

A análise de componentes principais (PCA – *Principal Component Analysis*) é um dos métodos mais usados para reduzir a dimensão dos dados obtidos [55]. Esta técnica, que foi inicialmente desenvolvida por Pearson em 1901 e mais tarde aperfeiçoada por Hotelling em 1933, transforma um conjunto original de variáveis que estão correlacionadas num conjunto menor de novas variáveis, que não estão correlacionadas [22]. Concretamente, considerando um número n de medidas de um vetor x com p variáveis, pretende-se diminuir a dimensão de p para um número menor q . A PCA realiza q combinações lineares do vetor x , as quais são chamadas componentes principais e não estão correlacionadas, possuindo valores máximos de variância relativamente aos dados. Estas q componentes principais são as que possuem os valores próprios mais elevados, correspondentes aos maiores valores de variância, determinados pela matriz de covariância S [55].

Deste modo, fazendo a representação gráfica das componentes principais obtidas, consegue-se uma interpretação mais compacta dos resultados, ao mesmo tempo que a informação estatística dos dados originais é mantida. Neste contexto, a análise de PCA foi incluída na presente dissertação, sendo que as variáveis são as diferentes concentrações de TCS.

MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Substratos

Os substratos utilizados neste trabalho foram adquiridos à *Metrohm DropSens* e são IDEs de ouro sobre vidro. A escolha destes sensores teve em conta as vantagens que apresentam, como permitirem trabalhar com pequenos volumes de amostra devido à sua dimensão reduzida, possuírem uma baixa constante de célula (conceito explicitado abaixo), levando a que as diferenças de potencial aplicadas possam ser baixas, e possibilitarem a deposição de filmes finos na sua zona sensorial [56]. Primeiramente, foram testados IDEs com espaçamento entre dedos de 5 μm (referência G-IDEAU5) e, posteriormente, foram utilizados IDEs com espaçamento de 10 μm (referência G-IDEAU10). Na figura 3.1 podem ser observados os dois tipos de substratos referidos. Previamente a qualquer tipo de medição ou deposição de filmes finos, os sensores foram lavados com etanol e imediatamente secos com um jato de azoto comprimido, como indicado pelo fabricante [57].



Figura 3.1: Sensores de IDEs de ouro sobre vidro da *Metrohm DropSens*.

À esquerda, os IDEs de ouro com espaçamento de 5 μm entre dedos e, à direita, os IDEs de ouro com espaçamento de 10 μm entre dedos. Retirado de [58].

A constante de célula é um parâmetro usado para caracterizar sensores constituídos por um par de elétrodos que são mergulhados numa solução eletrolítica, como é o caso. Esta constante, K , que vem expressa em cm^{-1} , depende da geometria do sensor e relaciona a condutância medida por este, G , com a condutividade da solução, σ , através da expressão [59]:

$$\sigma = K \cdot G \quad (3.1)$$

Consideremos uma geometria semelhante à dos IDEs utilizados, representada na figura 3.2, onde L representa o comprimento de cada dedo na zona sensorial do IDE, W representa a largura de cada dedo e S representa o espaçamento entre dedos. Neste tipo de sensores, L é geralmente muito maior que W .

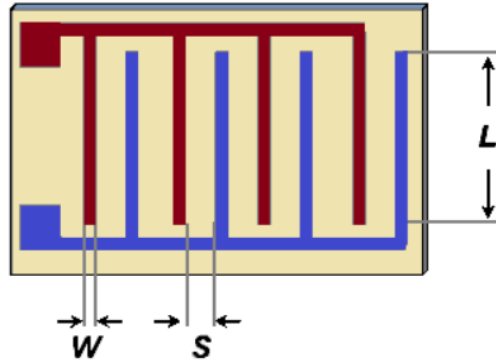


Figura 3.2: Representação de um sensor com IDEs.

W corresponde à largura de cada dedo, S corresponde ao espaçamento entre dedos e L corresponde ao comprimento de cada dedo. Retirado de [59].

De acordo com a convenção de Zaretsky, para $W = S$, a constante de célula K é dada por [60,61]:

$$K = \frac{1}{N \times L} \quad (3.2)$$

Onde N é o número de dedos.

As características dos dois tipos de substratos utilizados estão listadas na tabela 3.1.

Tabela 3.1: Características dos sensores da Metrohm DropSens utilizados.

Valores retirados de [57].

Característica	G-IDEAU5	G-IDEAU10
Espaçamento entre dedos (μm)	5	10
Largura de cada dedo (μm)	5	10
Comprimento de cada dedo (μm)	6760	6760
Número de dedos	250 ($\times 2$)	125 ($\times 2$)

Tendo em conta que, tanto nos G-IDEAU5 como nos G-IDEAU10, se verifica $W = S$, a constante de célula destes sensores pode ser obtida pela equação 3.2. Daqui, obtém-se $K_{G-IDEAU5} = 0,0059 \text{ cm}^{-1}$ e $K_{G-IDEAU10} = 0,0188 \text{ cm}^{-1}$.

O substrato de vidro sobre o qual os elétrodos estão colocados tem as seguintes dimensões: 22,8 mm de comprimento, 7,6 mm de largura e 0,7 mm de espessura.

Previamente à sua utilização nas diferentes soluções de TCS, foi feita uma caracterização elétrica dos substratos, de modo a aferir se estes eram de facto semelhantes entre si e os resultados seriam reprodutíveis, e quais seriam melhores entre os G-IDEAU5 e os G-IDEAU10.

Esta caracterização foi feita medindo a resistência aos terminais dos elétrodos de ouro e realizando ensaios com o analisador de impedância a substratos virgens e sem filme, tendo esta sido realizada ao ar, em água ultrapura e em leite. Estes testes demonstraram que os substratos eram na sua maioria semelhantes entre si, tendo em conta a sua resposta elétrica, e que os que apresentavam maior coerência e maiores valores de resistência (sempre superior a 40 MΩ) eram os G-IDEAU10. Esta caracterização foi também feita a cada sensor antes de ser depositado o filme fino correspondente, de modo a não desperdiçar recursos em sensores inutilizáveis, uma vez que, se o valor de resistência fosse da ordem dos 100 Ω, ocorria uma sobrecarga e o analisador de impedância indicava o erro *Input Overload*. Este problema ocorreu frequentemente com os sensores G-IDEAU5, mas não se verificou nos sensores G-IDEAU10. Após cada ensaio nas soluções de TCS, foi medida a resistência aos terminais dos elétrodos para verificar se o seu valor se mantinha elevado ou se tinha baixado. Para cada tipo de filme, foram usados pelo menos dois substratos, de modo a verificar a repetibilidade do comportamento elétrico dos filmes e de maneira a ter sempre um sensor disponível no caso de um deles ter o valor de resistência diminuído após a deposição do filme e se tornar inutilizável. No total, foram usados 74 sensores ao longo desta dissertação.

3.2 Filmes finos

Neste trabalho foram produzidos três tipos de filmes finos, depositados sobre os IDEs de ouro: CNTs e TiO₂, ambos depositados por pulverização catódica assistida por cátodo magnetrão, e PAH/OG, por LbL.

3.2.1 Filmes de Nanotubos de Carbono

Os CNTs são uma forma alotrópica do carbono, com estrutura cilíndrica, oca, com uma ou mais paredes e de dimensões (diâmetro e comprimento) da ordem dos nanómetros [62]. Foram descobertos em 1991 por S. Iijima [63] e têm sido foco de grande atenção desde então por apresentarem um conjunto de características vantajosas, nomeadamente: elevada condutividade elétrica, estabilidade química, resistência mecânica, grande área de superfície específica e alta estabilidade térmica [64]. Têm, por isso, grande potencial para serem utilizados como material de sensores. Na estrutura dos nanotubos, os átomos de carbono formam ligações sp² entre si, o que justifica a sua estabilidade [62]. Sendo constituídos por conjuntos hexagonais de átomos de carbono e analogamente aos planos atômicos da grafite, os CNTs podem ser imaginados como uma folha de grafeno enrolada sobre si mesma, formando um tubo [64].

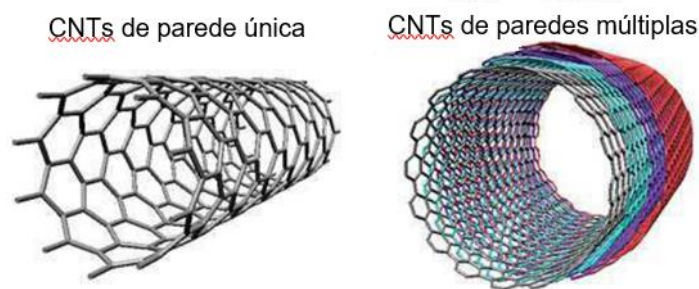


Figura 3.3: Representação de nanotubos de carbono.

CNTs de parede única (SWCNTs – à esquerda) e de paredes múltiplas (MWCNTs – à direita). Adaptado de [64].

Como se pode observar pela figura 3.3, é possível produzir CNTs de parede única (SWCNTs – *single-walled carbon nanotubes*), com diâmetro entre 0,6 e 2,4 nm, e de paredes múltiplas (MWCNTs – *multiwalled carbon nanotubes*), sendo estes últimos formados por cilindros ocos concêntricos e com diâmetro entre 2,5 e 100 nm [64], com distância de 0,34 nm entre anéis [65].

Como sensores, os CNTs têm boa capacidade para adsorver moléculas, por terem uma área superficial específica muito elevada. Para além disso, apresentam elevada seletividade e são de resposta e recuperação rápida [66]. Comparativamente a outros sensores baseados em nanomateriais, como óxidos metálicos ou silício, os sensores baseados em CNTs apresentam várias vantagens. Especificamente, apresentam um potencial de oxidação-redução mais baixo, tornando-os mais duradouros e estáveis; têm condutividade elétrica (3000 a 4000 S.m^{-1}) 100 vezes maior do que fios de cobre, produzindo bons sinais elétricos após o reconhecimento do alvo; apresentam condutividade térmica ($3500 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$) superior à do diamante e resistência à tração (60 a 150 GPa) 100 vezes superior à do aço [62,67].

No decorrer desta dissertação, foi utilizado um pó de MWCNTs, adquirido à *Timesnano*, com 95% de pureza e comprimento dos nanotubos de $\sim 50 \mu\text{m}$. A partir da mistura deste com acetona, foi produzida uma solução pastosa que foi colocada no cátodo magnetrão, deixando-se a acetona evaporar. Para que se possa obter uma descarga estável e sem a interferência de partículas da amostra no plasma produzido, é necessário que a superfície da pastilha seja o mais uniforme possível. A cada nova deposição, foi feita uma nova pastilha.

3.2.1.1 Sistema de pulverização catódica para deposição de filmes finos de MWCNTs

O sistema de pulverização catódica utilizado no decorrer deste projeto para a deposição dos filmes finos de MWCNTs encontra-se no Laboratório de Plasmas e Aplicações do CEFITEC.

O sistema é constituído por uma câmara de vácuo, onde se encontram o porta-substratos e o cátodo, duas bombas de vácuo e uma fonte de tensão RF. Na figura 3.4 pode observar-se a câmara de vácuo e a bomba de vácuo secundário. O cátodo utilizado é um cátodo de cobre cilíndrico planar de 2,5 cm de diâmetro, onde é colocada a pastilha de MWCNTs, e possui dois magnetos e um sistema de arrefecimento interno com água. A fonte de tensão RF, *Eni Power Systems Plasmaloc 2-HF*, está ligada ao cátodo, enquanto que o resto da câmara está ligado à

terra, e é regulável em potência, num máximo de 1400 W, frequência, entre 0 e 450 kHz, e impedância num máximo de 600 Ω .

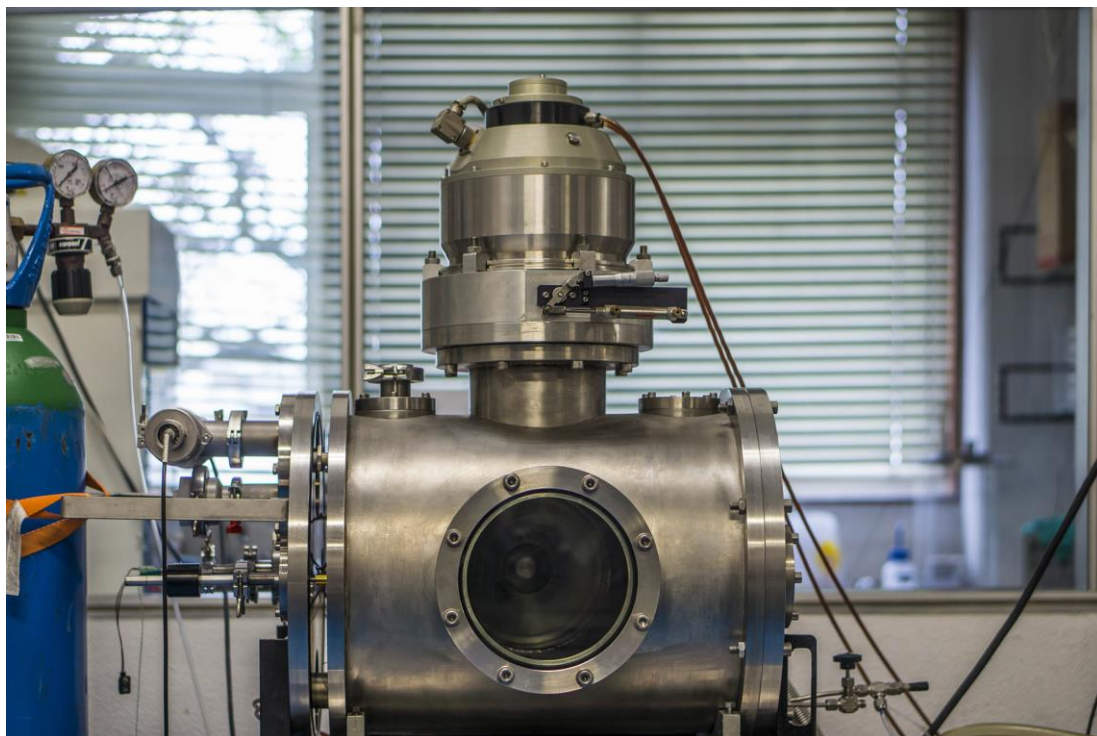


Figura 3.4: Câmara de pulverização e bomba de vácuo secundário constituintes do sistema de pulverização catódica RF utilizado.

O vácuo é conseguido através de duas bombas que estão ligadas à câmara de pulverização: uma bomba rotatória *Edwards 5 E2M5* e uma bomba turbomolecular *CFV 900 turbo Alcatel*. A primeira é uma bomba de vácuo primário, funcionando desde pressões de 10^{-3} mbar até à pressão atmosférica. A segunda é uma bomba de vácuo secundário e trabalha com pressões entre 10^{-7} e 10^{-2} mbar, possuindo um controlador e também um sistema de arrefecimento com água. A pressão é indicada por uma unidade de medida *Pfeiffer Vacuum TPG 300*, a qual está ligada a dois sensores de pressão: um vacuómetro *pirani Balzers TPR 010*, que trabalha desde 10^{-3} a 10^{-4} mbar até à pressão atmosférica; e um vacuómetro *penning IKR 050*, que funciona entre 10^{-7} e 10^{-2} mbar.

O gás utilizado neste trabalho foi o árgon (Ar), proveniente de um tubo da *Air Liquid* com árgon comprimido *UN1006* com $\geq 99,999\%$ de pureza, que entra na câmara a partir de uma válvula de agulha. Existe na câmara também uma válvula para a entrada de ar, para colocação da câmara à pressão atmosférica. O sistema também dispõe de um *shutter* dentro da câmara de pulverização, objeto que pode ser colocado entre o alvo e o substrato de modo a que o plasma não atinja este último. Este *shutter* foi acionado previamente à deposição enquanto se definiam os valores de tensão e de pressão de trabalho pretendidos, de modo a garantir que a descarga luminescente ocorria. De seguida, o *shutter* foi retirado, iniciando-se a cronometragem da deposição a partir desse momento.

Foram definidos quatro conjuntos de condições de pulverização, dois para cada tipo de substrato de IDEs de ouro, isto é, dois para os G-IDEAU5 e dois para os G-IDEAU10. Estas condições estão listadas na tabela 3.2. Pretendeu-se variar a potência e o tempo de deposição, de modo a obter espessuras diferentes dos filmes finos produzidos. A distância entre o alvo e os substratos foi de 5,5 cm. Devido a instabilidades e sobreaquecimento da bomba turbomolecular, durante as deposições não foi possível repetir exatamente as mesmas condições para os G-IDEAU10, mas procurou-se aproximar ao máximo os parâmetros de deposição.

Tabela 3.2: Condições de pulverização para a deposição de filmes finos de MWCNTs.

Substrato	Potência (W)	Pressão (mbar)	Tempo (min)	Frequência (kHz)	Impedância (Ω)
G-IDEAU5	25	$2,0 \times 10^{-2}$	20	100	600
	75	$4,8 \times 10^{-2}$	30	100	600
G-IDEAU10	30	$5,1 \times 10^{-2}$	20	100	600
	85	$2,5 \times 10^{-2}$	30	100	600

Os substratos foram colocados no porta-substratos e previamente foi colocado kapton à volta da zona não-sensorial dos IDEs, de modo a que o filme fino ficasse apenas depositado na zona dos dedos. Na figura 3.5 pode observar-se a vista de cima de uma deposição de filmes de MWCNTs.

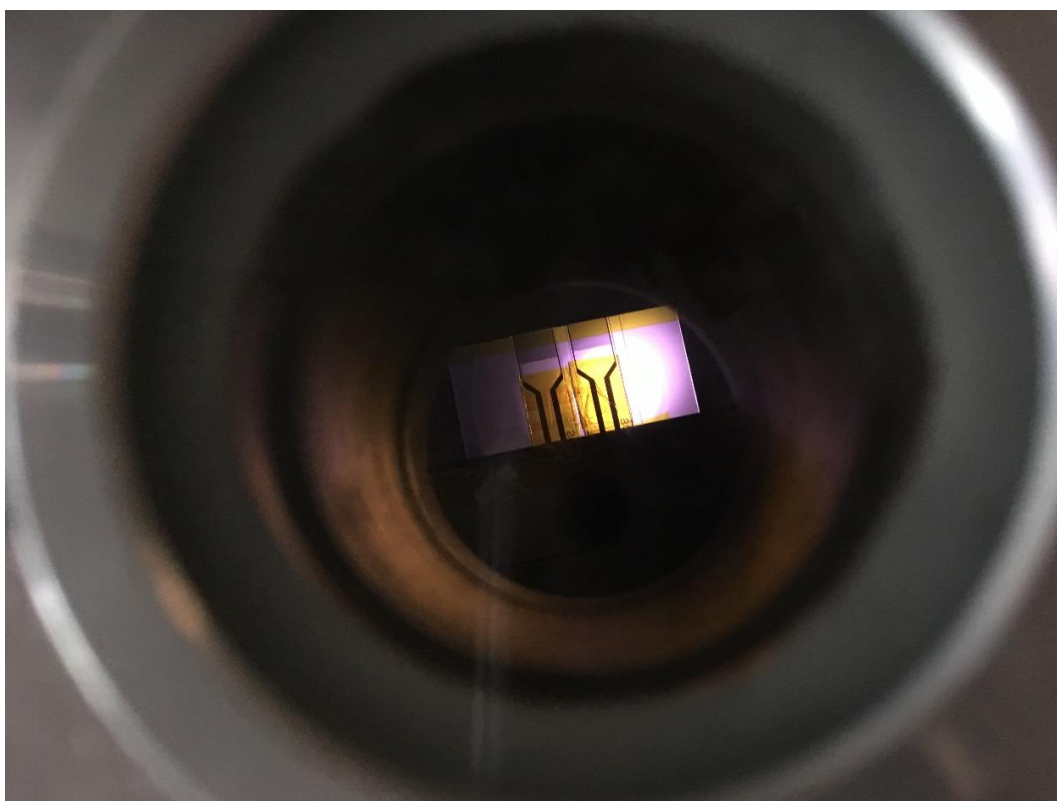


Figura 3.5: Vista de cima de uma deposição usando o sistema de pulverização catódica RF. No centro, dois IDEs de ouro e, nas extremidades, dois vidros. Por baixo dos substratos, a descarga luminescente de árgon. A fotografia não está centrada com o suporte.

3.2.2 Filmes de Dióxido de Titânio

O TiO_2 é um óxido metálico semicondutor. A produção de filmes finos de TiO_2 surgiu das limitações da utilização de titânio como material de biossensores, uma vez que este possui fraca interação electrostática com biomoléculas, resultando na inexistência de adsorção deste tipo de moléculas ao material [68]. De facto, o TiO_2 tem sido aplicado na produção de fotocatalisadores e de células solares, em síntese orgânica, baterias e biossensores. Os filmes de TiO_2 de dimensões da ordem dos nanómetros possuem uma área superficial específica elevada e uma boa capacidade de adsorção. Como tal, apresentam alta biocompatibilidade, baixa toxicidade e uma morfologia porosa que otimiza a ligação de biomoléculas [69].

O TiO_2 pode existir em três formas cristalinas: anatase, rutilo e *brookite*. No entanto, tendo em conta trabalhos semelhantes já efetuados recentemente no CEFITEC, sabe-se que, para as condições de pulverização utilizadas (explicitadas no capítulo 3.2.2.1), o filme fino apresentará muito provavelmente uma estrutura amorfa, isto é, não cristalina [70–72].

3.2.2.1 Sistema de pulverização catódica para deposição de filmes finos de TiO_2

O sistema utilizado para a deposição de filmes finos de TiO_2 foi um sistema de pulverização catódica DC assistida por cátodo magnetron que se encontra no Laboratório de Plasmas e Aplicações do CEFITEC. Os elementos constituintes deste sistema são: uma câmara de vácuo, que contém o cátodo magnetron e uma base para os substratos onde são depositados os filmes finos; uma fonte de tensão DC e duas bombas de vácuo. O cátodo possui dois magnetos e um sistema de arrefecimento interno com água, e nele foi montado um alvo de titânio *Goodfellow* com 99,6 % de pureza, 64,5 mm de diâmetro e 3,18 mm de espessura. A fonte de tensão, *Huttinger PFG 10000 DC*, está ligada ao cátodo, enquanto que a câmara e a blindagem do cátodo estão ligadas à terra, fornecendo um máximo de 1000 V de tensão, 10 kW em potência e 12,5 A de corrente.

As duas bombas de vácuo estão ligadas à câmara de pulverização. A bomba rotatória *Edwards E2M18* efetua o vácuo primário e a bomba turbomolecular *Pfeiffer TMH 1001 P* é responsável pelo vácuo secundário, possuindo um controlador e um sistema de arrefecimento com água. A pressão é indicada pela unidade de medida *Balzers TPG 300*, à qual estão ligados dois medidores de pressão: um *pirani Pfeiffer TPR 010*, que mede pressões desde 10^{-4} mbar até à pressão atmosférica, e um *penning Pfeiffer IKR 060*. Existem duas válvulas de agulha para a entrada de Ar e de oxigénio (O_2), provenientes de botijas *Air Liquid* com argon comprimido *UN1006* com $\geq 99,999\%$ de pureza e com oxigénio comprimido adquirido à Gás Piedense, respetivamente.

A câmara de pulverização também possui um *shutter*, que é acionado previamente à deposição. Atingida a pressão de limpeza, definiu-se a percentagem de O_2 desejada, que neste trabalho foi de 100 %, tendo em conta trabalhos realizados no grupo relativamente à produção de filmes de TiO_2 .

Foram colocados três substratos G-IDEAU10 na base para substratos, na horizontal e centrados com o cátodo. Os parâmetros para a deposição de filmes finos de TiO_2 estão listados na tabela 3.3. A distância entre o alvo e os substratos foi 10 cm.

Tabela 3.3: Condições de pulverização para a deposição de filmes finos de TiO_2 .

Etapa	Pressão (mbar)	% O_2	Potência (W)	Tensão (V)	Corrente (A)	Tempo (min)
Limpeza	$1,6 \times 10^{-2}$	-	530	380	1,39	1
Pulverização	$2,0 \times 10^{-2}$	100	520	458	1,14	25

Foi também colocado kapton à volta da zona não-sensorial dos substratos, de modo a que o filme fino ficasse apenas depositado na região dos dedos dos IDEs.

3.2.3 Filmes de PAH/OG

O PAH é um polímero catiónico com massa molecular $93,56 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$. A sua estrutura molecular está representada na figura 3.6.

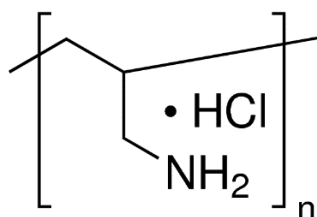


Figura 3.6: Estrutura molecular do poli(hidrocloreto de alilamina) (PAH).
Retirado de [73].

O OG é um polímero aniónico, formado a partir da oxidação de grafeno quimicamente modificado. O grafeno é uma forma alotrópica do carbono, constituído por uma folha bidimensional, com espessura de um átomo, de átomos de carbono, que formam ligações sp^2 entre si, organizados em hexágonos. Este material apresenta elevada estabilidade química e área superficial específica, atividade eletroquímica e alta condutividade elétrica ($\sim 10^6 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$) [67,74]. Após a conversão para OG, este apresenta uma estrutura constituída por regiões aromáticas não oxidadas e por grupos hidroxilo (OH), epóxido ($-\text{O}-$) e ligações $\text{C}=\text{C}$ isoladas, contendo nas extremidades grupos hidroxilo, carbonilo ($\text{C}=\text{O}$) e carboxilo (COOH) [22,75]. A estrutura molecular do OG, segundo a configuração de Lerf-Klinowski, que é atualmente o modelo mais aceite, pode ser observada na figura 3.7.

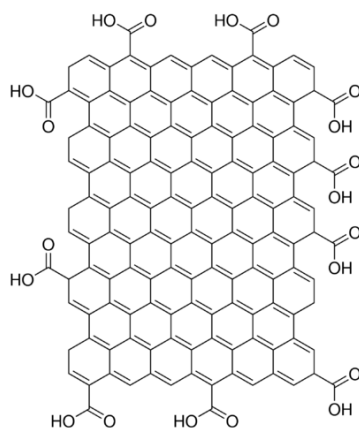


Figura 3.7: Estrutura molecular do OG segundo a configuração de Lerf-Klinowski.
Retirado de [76].

Tanto a solução de PAH como a de OG foram adquiridas à *Sigma-Aldrich*. O PAH, segundo a ficha de segurança (anexo 1), pode provocar reações alérgicas em contacto com a pele e é nocivo por ingestão, sendo necessária a utilização de luvas, bata e óculos durante o seu manuseamento. A solução de OG está classificada pelo regulamento (CE) pelo No. 1907/2006. Apesar deste composto não ser considerado uma mistura perigosa, o seu manuseamento requer os mesmos cuidados que o PAH. A ficha de segurança deste composto encontra-se no anexo 2. Para a produção dos filmes finos de PAH/OG foram usadas soluções com as seguintes características:

- PAH: no estado sólido; a solução usada para a deposição de filmes finos por LbL foi preparada pesando 0,0236 g de PAH e dissolvendo em 25 mL de água ultrapura (*Direct-Q® 3 UV* da *Millipore Corporation*, resistividade de 18,2 M Ω .cm a 25°C), obtendo uma concentração de 10⁻² M.
- Óxido de Grafeno: dispersão em água com concentração 4 mg·mL⁻¹; a solução usada para a deposição de filmes finos por LbL foi preparada pesando 0,510 g de OG e dissolvendo em 25 mL de água ultrapura, perfazendo uma concentração de 10⁻² M.

3.2.3.1 Técnica de LbL

A técnica de LbL ou Camada-por-Camada foi primeiramente proposta por Decher *et. al* em 1992. Esta técnica permite a automontagem de filmes finos, produzindo várias camadas, através da deposição alternada de compostos aniônicos e catiónicos num substrato sólido carregado, com lavagem entre cada camada e secagem a cada bicamada. Mais concretamente, o substrato é primeiramente imerso numa solução do composto catiónico, de modo a que as moléculas carregadas positivamente deste adsorvam ao substrato, e é depois submerso em água para remover as moléculas que não foram adsorvidas. De seguida, é submerso na solução do composto aniônico, permitindo a adsorção das moléculas carregadas, que têm carga oposta às primeiras, e passado novamente por água, finalizando com a sua secagem através de um jato de azoto comprimido [77]. Na figura 3.8 pode ser observado um esquema deste procedimento, que é repetido o número de vezes necessárias até obter o número de bicamadas desejado.

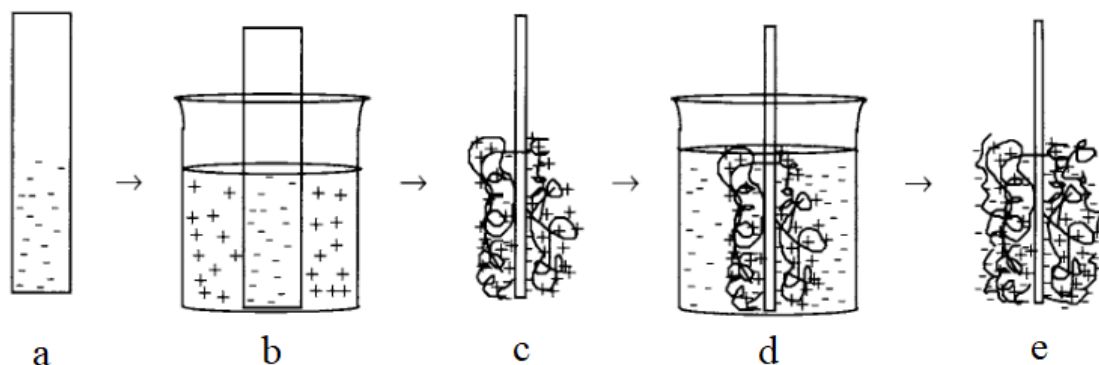


Figura 3.8: Esquema da técnica de automontagem LbL.

Estão representados os vários passos da técnica de LbL: a) o substrato carregado negativamente; b) o substrato é imerso na solução polieletrólita catiónica; c) o substrato coberto com o polímero catiónico; d) o substrato é lavado com água e depois submerso na solução polieletrólita aniônica; e) o substrato coberto com uma bicamada. Adaptado de [77].

Apesar da técnica de LbL não produzir filmes finos mecanicamente tão estáveis como a pulverização catódica, apresenta vantagens como ter um custo muito reduzido, baixa exigência de material laboratorial e permitir o controlo rigoroso da espessura dos filmes produzidos [22,78].

Para a deposição de filmes finos de PAH/OG, procedeu-se à sequência descrita acima, uma vez que os substratos utilizados têm IDEs de ouro incorporados, utilizando água ultrapura na etapa de lavagem. Deste modo, foram produzidas cinco bicamadas de PAH e OG, sendo o tempo de submersão em cada solução de 30 segundos. A secagem foi feita com um jato de azoto comprimido UN1066 da Air Liquid.

3.3 Sistema de espectroscopia de impedância

O analisador de impedância utilizado ao longo deste trabalho foi um *Solartron 1260 Impedance/Gain-Phase Analyzer*, acoplado a um módulo *1296A Dielectric Interface*. Este último contém condensadores de alta precisão que servem de referência, e permite efetuar análises de materiais dielétricos nos seguintes valores: medições de impedância até 100 TΩ; medições de tangente de perdas até valores tão baixos quanto 10^{-4} ; intervalo de frequências de 10 μHz até 10 MHz; sinais AC e DC até 10 kV [79].

Os parâmetros de análise são definidos no software *SMaRT Impedance*, que fornece os gráficos pretendidos. Como foi referido no capítulo 2.5.1, o circuito equivalente usado pelo analisador é um circuito RC paralelo.

Os parâmetros de análise de impedância em cada ensaio utilizados no decorrer desta dissertação encontram-se listados na tabela 3.4. No fim de cada ensaio, foram obtidos os valores de impedância, admitância, ângulo de perdas e capacitância. Com recurso ao *Microsoft Excel*, também foram obtidos os valores da parte real e imaginária da impedância e da tangente de perdas.

Tabela 3.4: Parâmetros de análise de impedância.

DC (V)	AC (V)	Variação de frequência	Número de <i>loops</i>
0	0,025	1 Hz – 1 MHz	3

A escolha de uma tensão AC baixa, 25 mV, justifica-se pelo facto do espaçamento entre dedos dos substratos utilizados ser muito pequeno, o que, de acordo com a equação do campo elétrico, que define uma relação de proporcionalidade inversa entre este e o quadrado da distância entre as cargas, resultaria num valor muito elevado de campo elétrico, podendo danificar os sensores. Foi definido que cada ensaio seria repetido duas vezes, isto é, o sistema realiza três “*loops*” seguidos da mesma amostra, o que permite avaliar a reprodutibilidade dos resultados individuais a cada ensaio.

3.4 Soluções de triclosan

Foram feitas soluções de TCS com concentrações entre 10^{-15} M e 10^{-5} M, com intervalo de 10^{-1} M, a partir de uma solução-mãe de concentração 10^{-4} M. Devido à baixa solubilidade em água do TCS e à sua alta solubilidade em álcoois, a solução-mãe continha 10 % V/V de metanol, de modo a conseguir a dissolução do composto. Na figura 3.9 pode ser observada a estrutura molecular do TCS e na tabela 3.5 apresentam-se algumas das suas propriedades químicas. Este composto foi adquirido à *Sigma-Aldrich* e, na sua manipulação, foi tida em conta a ficha de segurança do TCS, apresentada no anexo 3.

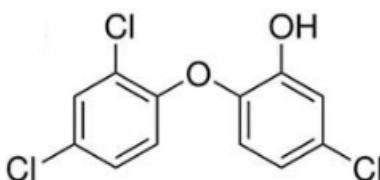


Figura 3.9: Representação da estrutura molecular do triclosan.
Adaptado de [5].

Tabela 3.5: Propriedades físico-químicas do triclosan.
Valores retirados de [3].

Propriedade	Valor
Massa molecular ($\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$)	289,54
Constante de dissociação (pK_a , 20°C)	8,14
Solubilidade ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	12
Lipofilicidade ($\log K_{ow}$)	~4,76

É também relevante referir que, em ambientes com pH inferior à constante de dissociação (pK_a) do composto, o TCS encontra-se na forma não-ionizada ou fenólica, que é fotoestável, e, em ambientes com pH superior ao pK_a , este encontra-se na forma ionizada ou fenolato, que é

foto-degradável [80]. Como tal, torna-se importante caracterizar as matrizes originais das soluções de TCS produzidas ao longo deste trabalho, referidas de seguida:

- Água ultrapura tipo 1 *Direct-Q® 3 UV*, adquirida à *Millipore*, com resistividade de 18,2 MΩ.cm a 25°C
- Água Luso: garrafa de vidro de 1L
- Água da torneira: SMAS Almada ZA4
- Leite feito com fórmula infantil e água da torneira (deste ponto em diante, passar-se-á a chamar a esta matriz apenas “leite”)
- Leite feito com fórmula infantil e água Luso (deste ponto em diante, passar-se-á a chamar a esta matriz apenas “leite com Luso”)

As soluções de TCS foram obtidas pesando 0,0003 g de TCS e dissolvendo em 9 mL da matriz pretendida mais 1 mL de metanol *UN1230* da *Fisher Chemical* num balão volumétrico de 10 mL $\pm 0,025$ mL *LINEX DURAN®* In 20°C, correspondendo a uma concentração de 10^{-4} M de TCS. A partir desta solução-mãe, procedeu-se a onze diluições em série, transferindo 1 mL desta para 9 mL de matriz, seguindo-se a transferência de 1 mL desta nova solução, de 10^{-5} M, para outros 9 mL de matriz, e assim sucessivamente até se obter doze soluções de TCS com concentrações entre 10^{-5} e 10^{-15} M. As transferências de 1 mL foram feitas em pipetas graduadas de 5 mL $\pm 0,03$ mL *Normax ISSO AS Ex +5s 20°C* e as transferências de 9 mL foram feitas com pipetas de 10 mL $\pm 0,05$ mL *Normax ISSO A Ex 20°C*. Este procedimento foi efetuado para todos os ensaios, isto é, nenhuma das soluções foi reutilizada de um dia para o outro, de modo a garantir que o TCS não era degradado.

A fórmula infantil utilizada ao longo do projeto foi *Aptamil 1* – Leite para lactentes dos 0 aos 6 meses, e a sua composição nutricional está indicada na figura 3.10 de acordo com o fabricante.

Composição Nutricional Média por 100ml, reconstituído a 13,6%*			Composição Nutricional Média por 100ml, reconstituído a 13,6%*			Ingredientes
Valor Energético	kcal/ kJ	66/ 275	Sais Minerais			
Lípidos	g	3,4	Sódio	mg	17	Soro desmineralizado (do leite), óleos vegetais (palma, colza, coco, girassol, óleo monocelular), lactose (do leite), leite magro, galacto-oligossacarídeos (do leite), concentrado de seroproteínas (do leite), fruto-oligossacarídeos, carbonato de cálcio, óleo de peixe , cloreto de potássio, citrato de tri-potássio, ácido L-ascórbico, cloreto de magnésio, cloreto de colina, emulsionante (lecitina de soja), taurina, L-ascorbato de sódio, citrato de tri-sódio, fosfato de tri-cálcio, sulfato de ferro, acetato de DL- α -tocoferilo, sulfato de zinco, sal sódico de uridina-5'-monofosfato, citidina-5'-monofosfato, inositol, adenosina-5'-monofosfato, sal sódico de inosina-5'-monofosfato, nicotinamida, L-triptofano sal sódico de guanosina-5'-monofosfato, D-pantotenato de cálcio, ácido pteroilmonoglutâmico, sulfato de cobre, palmitato de retinilo, DL- α -tocoferol, D-biotina, cianocobalamina, hidrocloreto de tiamina, colecalciferol, hidrocloreto de piridoxina, sulfato de manganês, iodeto de potássio, selenito de sódio, fitomenadiona, L-Carnitina, riboflavina.
dos quais Saturados	g	1,5	Potássio	mg	72	
AL - Ácido Linoleico	g	0,445	Cloreto	mg	46	
ALA - Ácido α -Linolénico	g	0,082	Cálcio	mg	55	
Hidratos de Carbono	g	7,3	Fósforo	mg	31	
dos quais Açúcares	g	7,3	Magnésio	mg	5,1	
Lactose	g	7,0	Ferro	mg	0,53	
Fibra	g	0,6	Zinco	mg	0,51	
Proteínas	g	1,3	Cobre	mg	0,040	
Seroproteínas	g	0,8	Manganês	mg	0,0076	
Caseína	g	0,5	Fluoreto	mg	$\leq 0,003$	
Sal	g	0,0425	Selénio	μ g	1,7	
Vitaminas			Iodo	μ g	12	
A	μ g	54	Outros			
D	μ g	1,2	Nucleótidos	mg	3,2	
E	mg	1,3	L-carnitina	mg	1,5	
K	μ g	4,4	Colina	mg	12	
C	mg	9,2	Inositol	mg	3,9	
Tiamina (B1)	mg	0,05	Taurina	mg	5,3	
Riboflavina (B2)	mg	0,12	EPA - Ácido Eicosapentaenóico	g	0,0022	
Niacina (B3)	mg	0,43	DHA - Ácido Docosahexaenóico	g	0,010	
B6	mg	0,037	AA - Ácido Araquidónico	g	0,011	
Ácido Fólico	μ g	13	Galacto-oligossacarídeos (scGOS)	g	0,71	
B12	μ g	0,19	Fruto-oligossacarídeos (lcFOS)	g	0,08	
Biotina (B8)	μ g	1,4	Carga de Solute			
Ácido Pantoténico (B5)	mg	0,335	Renal Potencial	mOsmol/l	125	

*Reconstituído a 13,6% = 90 ml de água + 3 medidas rasas (1 medida rasa = 4,5g)

Figura 3.10: Informação nutricional da fórmula infantil utilizada.

Composição nutricional e ingredientes da fórmula infantil *Aptamil 1* – Leite para lactentes dos 0 aos 6 meses. Retirado de [81].

Como se pode verificar, a fórmula infantil usada possui bastantes elementos em comum com o leite materno, tanto a nível de proteínas (caseínas e seroproteínas), como de gorduras (ácido linoleico e alfa-linoleico), de açúcares (lactose e oligossacarídeos) e de iões e metais (cloreto, sódio, potássio, cálcio e magnésio). Assim, espera-se que o comportamento eletroquímico da fórmula infantil seja similar ao do leite materno. De salientar que se respeitou sempre a utilização da fórmula infantil durante um período máximo de quatro semanas após abertura, tal como indicado pelo fabricante.

A composição da água Luso pode ser observada na figura 3.11 de acordo com o fabricante.

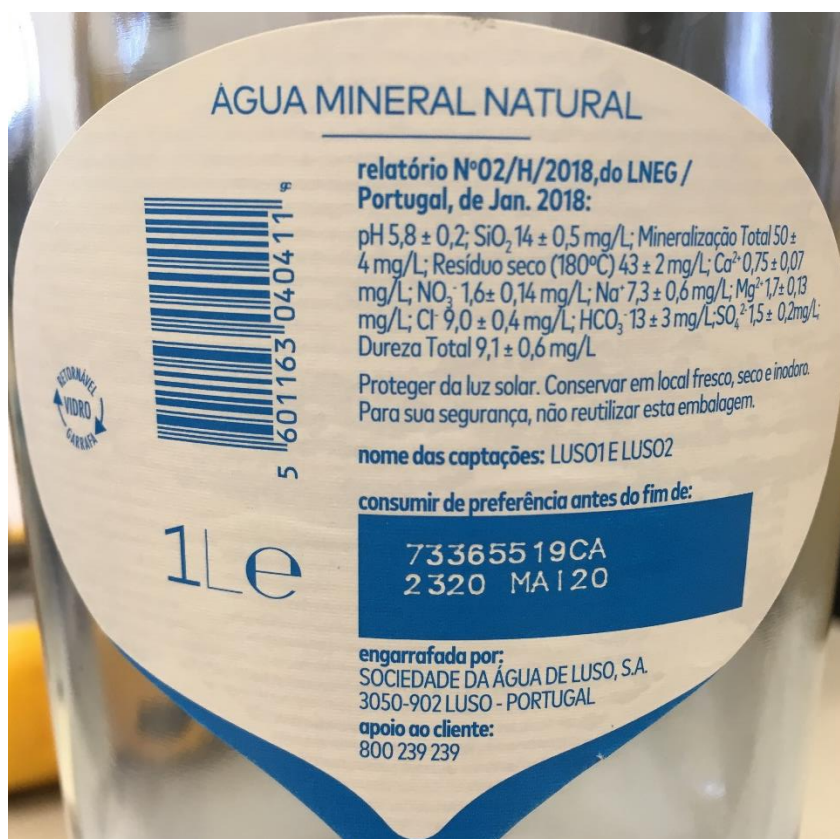


Figura 3.11: Composição da água Luso utilizada.
Água Luso 1L garrafa de vidro.

Os valores de pH e condutividade elétrica típicos de cada matriz, juntamente com as concentrações de TCS encontradas em cada uma, estão listados na tabela 3.6.

Tabela 3.6: pH, condutividade e concentração de triclosan de cada matriz original.
¹ correspondente aos primeiros 20 dias de lactação.

Matriz	pH	Condutividade elétrica	Concentração de TCS
Água ultrapura	(não disponível)	0,055 $\mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$ a 25°C [82]	-
Água da torneira	[6,8 – 7,2] [83]	~2500 $\mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$ a 20°C [82], [84] SMAS Almada: [402 – 551] $\mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$ [83]	Máxima permitida: $1,73 \times 10^{-10}$ M [85]
Água Luso	$5,8 \pm 0,2$	(não disponível)	-
Leite materno	[7,0 – 7,4] [86]	$[1,46 \pm 0,2 - 1,89 \pm 0,2]$ $\text{mS} \cdot \text{cm}^{-1}$ [31] ¹	$[0 - 2100]$ $\mu\text{g/kg}$ lípido [33] $6,2 \times 10^{-11} - 2,5 \times 10^{-7}$ M [34]

Foi feita a caracterização das matrizes através da medição do pH e da condutividade elétrica, σ , de cada uma. O medidor de pH usado foi um medidor *edge®* para pH/ORP HI2002-02 da *Hanna Instruments* e o medidor de condutividade foi um *B-771 LAQUAtwin* da *HORIBA*.

Na tabela 3.7 apresentam-se os valores registados. Para obter o valor de pH, aguardou-se até o medidor estabilizar num valor durante alguns minutos. Para a condutividade elétrica, fizeram-se duas medidas e efetuou-se a média.

Tabela 3.7: Valores obtidos para pH e condutividade elétrica de cada matriz utilizada.

Matriz	pH	Condutividade elétrica
Água ultrapura	$7,58 \pm 0,01$	$13 \pm 5 \mu\text{cm}^{-1}$
Água da torneira	$7,06 \pm 0,01$	$0,48 \pm 0,05 \text{ mS}\cdot\text{cm}^{-1}$
Água Luso	$5,97 \pm 0,01$	$113 \pm 5 \mu\text{cm}^{-1}$
Leite	$6,89 \pm 0,01$	$1,54 \pm 0,05 \text{ mS}\cdot\text{cm}^{-1}$
Leite com Luso	$7,11 \pm 0,01$	$2,0 \pm 0,5 \text{ mS}\cdot\text{cm}^{-1}$

Todas as soluções foram preparadas na hora anterior à sua medição no analisador de impedância. Foi também preparada, para cada conjunto de concentrações de TCS numa matriz, uma solução “branca”, constituída por 9 mL da matriz correspondente e 1 mL de metanol. Os ensaios com o analisador de impedância foram efetuados por ordem crescente de concentração, isto é, começando com a solução “branca”, passando à solução de 10^{-15} M e terminando com a solução de 10^{-5} M, perfazendo um total de 12 ensaios por cada conjunto. O procedimento referido foi assim feito de modo a minimizar a contaminação com TCS que possa ter adsorvido ao substrato, tal que a diferença de concentrações entre ensaios seria sempre próxima de uma ordem de grandeza. Na figura 3.12 pode observar-se a montagem dos substratos em duas soluções de exemplo, água ultrapura e leite, num ensaio com o analisador de impedância. O volume de solução usado em cada ensaio, em copos de 5 mL, foi de $2,5 \pm 0,03$ mL, e os ensaios foram efetuados a uma temperatura ambiente constante de 22°C.

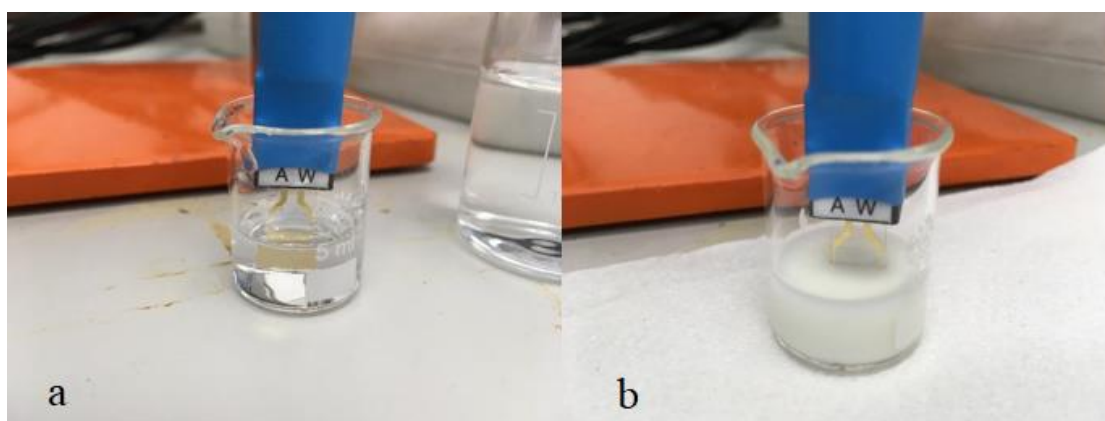


Figura 3.12: Imersão dos sensores em soluções de TCS durante a análise de impedância.

Os ensaios de análise de impedância são realizados submergindo apenas a zona dos dedos dos IDEs na solução em estudo; a) análise de impedância numa solução de água ultrapura; b) análise de impedância numa solução de leite.

Entre cada ensaio, o substrato foi mergulhado em água ultrapura para minimizar ainda mais a adsorção de TCS a este. De modo a impedir a foto-degradação do TCS enquanto as medições de impedância decorriam, as soluções foram tapadas com papel de alumínio assim que eram preparadas, e permaneceram tapadas durante os ensaios.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Foram obtidos os espectros de cada concentração para a impedância, capacitância, ângulo de perdas e tangente de perdas em função do logaritmo da frequência dos diferentes sensores quando imersos nos cinco tipos de soluções/emulsões de TCS preparadas. Tendo em conta a quantidade de espectros produzidos, nesta dissertação apresentam-se apenas os espectros de impedância e de tangente de perdas, sendo que os espectros de capacitância e de ângulo de perdas podem ser consultados no anexo 4. Adicionalmente, foi também feita uma seleção dos espectros que apresentavam uma melhor distinção entre diferentes concentrações de entre os sensores que foram usados nas mesmas condições e com os mesmos filmes. Todos os espectros aqui representados são reprodutíveis, isto é, os três *loops* efetuados são idênticos. Foram também obtidos os gráficos dos valores de impedância com frequências fixas em função do logaritmo da concentração, de modo a determinar a melhor frequência de trabalho. Testaram-se várias frequências, sendo escolhidos e apresentados aqui apenas os gráficos de impedância com frequências fixas que produziam uma tendência mais linear com o maior declive possível da linha de tendência. Todos os espectros e representações gráficas obtidos encontram-se apresentados desde a figura 4.1 a), b) e c) até à figura 4.40 a), b) e c).

4.1 Soluções com matriz água

Como referido no capítulo 3 – Materiais e Métodos, foram feitas soluções de TCS em três tipos de água: água ultrapura tipo 1 *Direct-Q®* da *Millipore*; água da torneira (SMAS Almada ZA4); água Luso (garrafa de vidro de 1 L). Este subcapítulo está dividido de acordo com os três tipos de soluções referidos, sendo que estes se dividem nos seis tipos de filmes depositados sobre os IDEs de ouro em vidro mais os dois tipos de substratos sem filme, perfazendo um total de oito classes de sensores para cada tipo de solução.

4.1.1 Água ultrapura

4.1.1.1 G-IDEAU5 sem filme

Na figura 4.1 a) e b), pode verificar-se que o aumento da concentração das soluções não produz uma relação direta com o sinal produzido, seja crescente ou decrescente. Ainda assim, é possível observar que a forma das curvas se mantém entre soluções com concentrações

diferentes, tal como o pico que é observado na tangente de perdas em função do logaritmo da frequência.

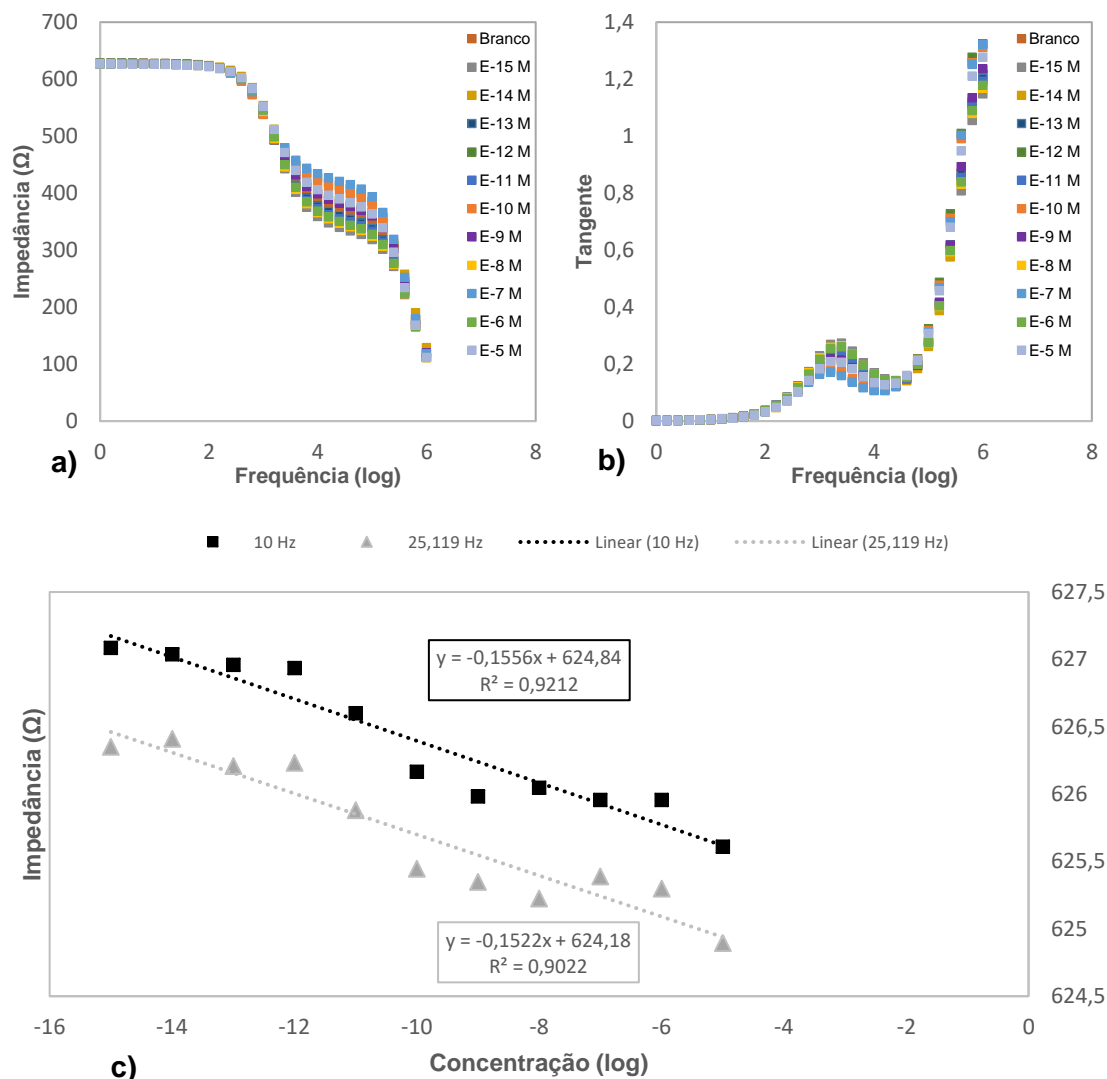


Figura 4.1: Espectros de a) Impedância e b) Tangente de Perdas em função do logaritmo da frequência e c) representação gráfica de Impedância para frequências fixas em função do logaritmo da concentração, para um sensor G-IDEAU5 sem filme em soluções de TCS em água ultrapura.

É possível observar também que a melhor frequência de trabalho para este tipo de sensor nas soluções de água ultrapura é 10 Hz, com um valor de R^2 mais próximo de 1, sendo que, utilizando uma frequência de trabalho de 25,119 Hz, também se obtém um bom resultado, com valor de R^2 superior a 0,9. Verifica-se ainda uma tendência decrescente dos valores de impedância com o aumento da concentração (figura 4.1 c)).

4.1.1.2 G-IDEAU10 sem filme

Na figura 4.2 a), é possível observar que os valores de impedância, neste caso, são muito superiores aos verificados para o sensor G-IDEAU5 sem filme (da ordem dos 100 kΩ em comparação com 100 Ω). Estes valores elevados são os mais frequentemente verificados, tanto para os G-IDEAU5 como para os G-IDEAU10, nos espectros de impedância, como se poderá

confirmar nos subcapítulos seguintes. Esta discrepância pode eventualmente ser explicada por um defeito de fabrico nos substratos que produzem um sinal da ordem das centenas de ohm. Também se verifica que a forma das curvas de tangente de perdas é diferente e que os valores são mais elevados (figura 4.2 b)), o que indica uma menor qualidade do dielétrico.

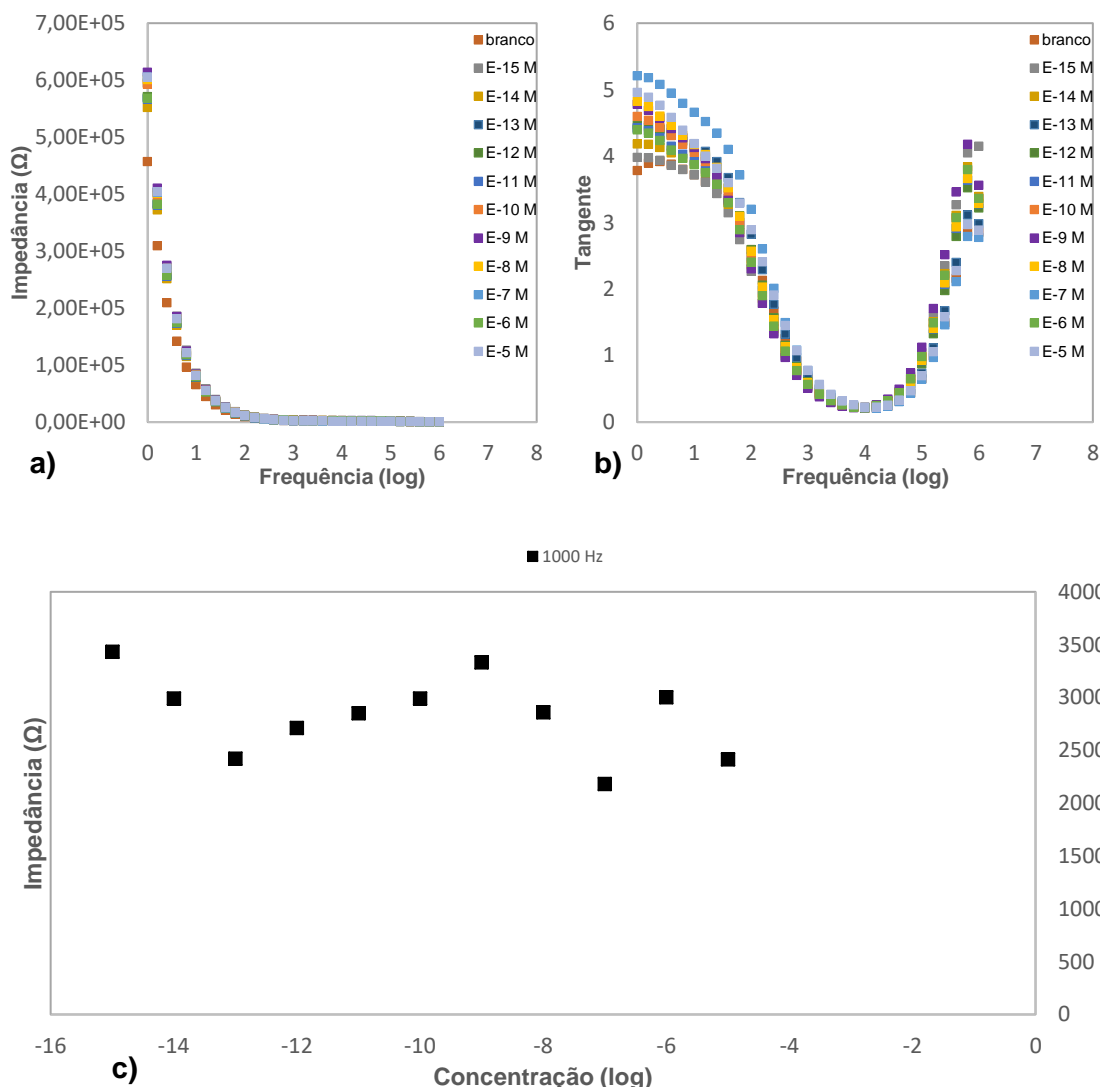


Figura 4.2: Espectros de a) Impedância e b) Tangente de Perdas em função do logaritmo da frequência e c) representação gráfica de Impedância para frequências fixas em função do logaritmo da concentração, para um sensor G-IDEAU10 sem filme em soluções de TCS em água ultrapura.

Por outro lado, os resultados obtidos para vários valores de frequência não foram satisfatórios, tendo em conta que não ocorria nenhuma tendência linear razoavelmente definida. A frequência de 1000 Hz oferece um exemplo. Neste caso, não é possível, porém, definir uma relação entre os valores de impedância e o aumento da concentração, tal como se pode observar na figura 4.2 c).

4.1.1.3 MWCNTs 25 W 20 min (G-IDEAU5)

Para o caso dos substratos G-IDEAU5 com filmes finos de MWCNTs de 25 W e 20 min, pode verificar-se que a distinção das diferentes concentrações não é bem visível, como se

observa na figura 4.3, e a amplitude do sinal de impedância é elevada, da ordem dos 100 k Ω (figura 4.3 a)). O pico de tangente de perdas sofre uma deslocação com a variação de concentração e a sua amplitude podia ser mais baixa (figura 4.3 b)).

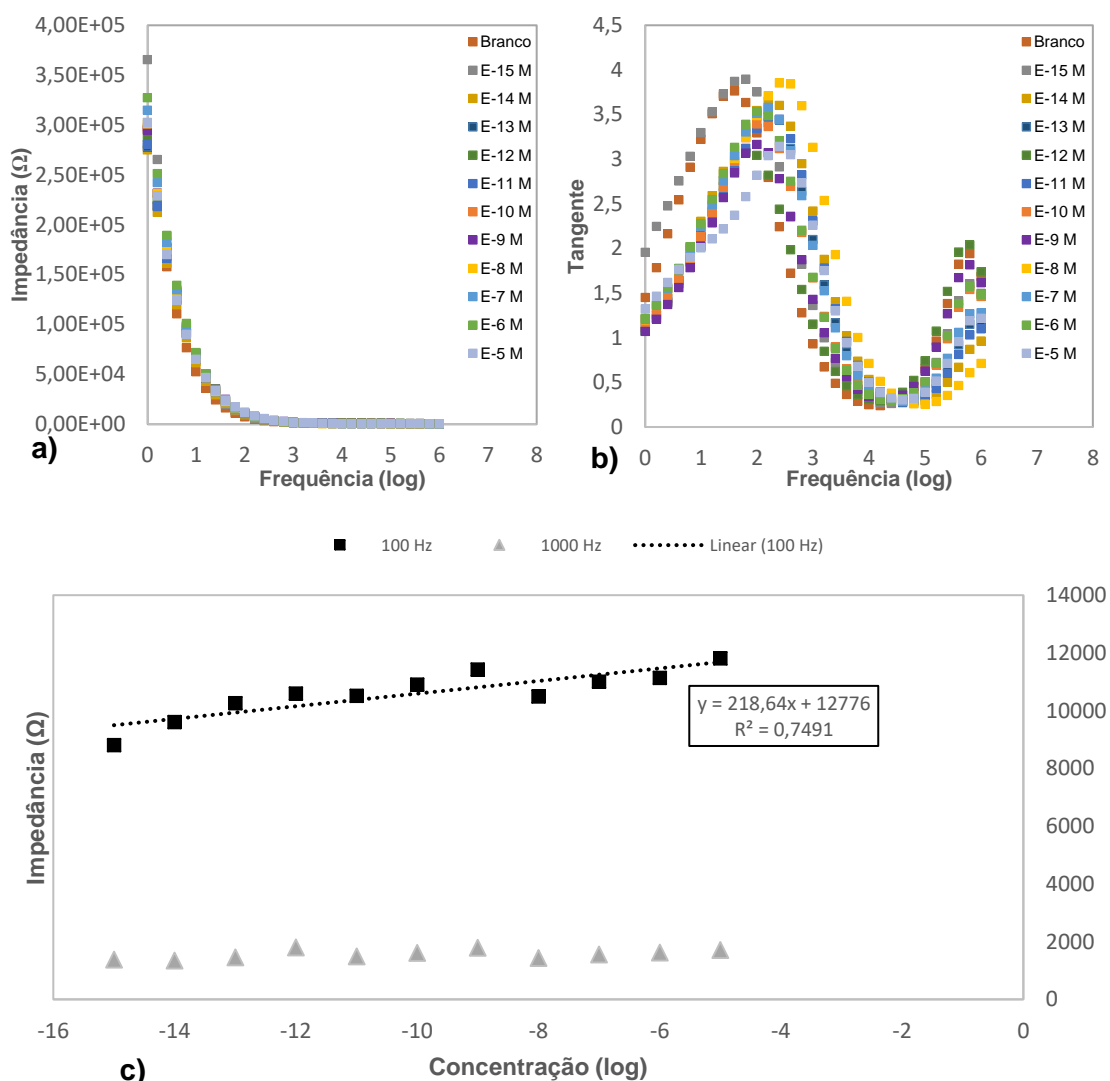


Figura 4.3: Espectros de a) Impedância e b) Tangente de Perdas em função do logaritmo da frequência e c) representação gráfica de Impedância para frequências fixas em função do logaritmo da concentração, para um sensor G-IDEAU5 com filme fino de MWCNTs (25 W e 20 min) em soluções de TCS em água ultrapura.

Na representação da impedância com frequências fixas em função do logaritmo da concentração, apresentam-se as frequências de 100 Hz e 1000 Hz. Verifica-se que a melhor frequência de trabalho é 100 Hz, apresentando o valor de R^2 mais próximo de 1, embora ainda assim um valor baixo. A figura 4.3 c) mostra, ainda, uma tendência crescente de impedância com o aumento da concentração.

4.1.1.4 MWCNTs 75 W 30 min (G-IDEAU5)

Para este caso, observa-se na figura 4.4 a) que os valores de impedância são menores que os produzidos pelo filme fino de MWCNTs com 25 W e 20 min. No entanto, a zona do espectro que oferece melhor distinção entre concentrações diferentes continua a localizar-se

entre 1 Hz e 1000 Hz, sendo esta bem visível. A curva de tangente de perdas não oferece uma boa distinção das várias concentrações (figura 4.4 b)) e a sua amplitude é da mesma ordem da curva produzida com o filme fino de MWCNTs de 25 W e 20 min.

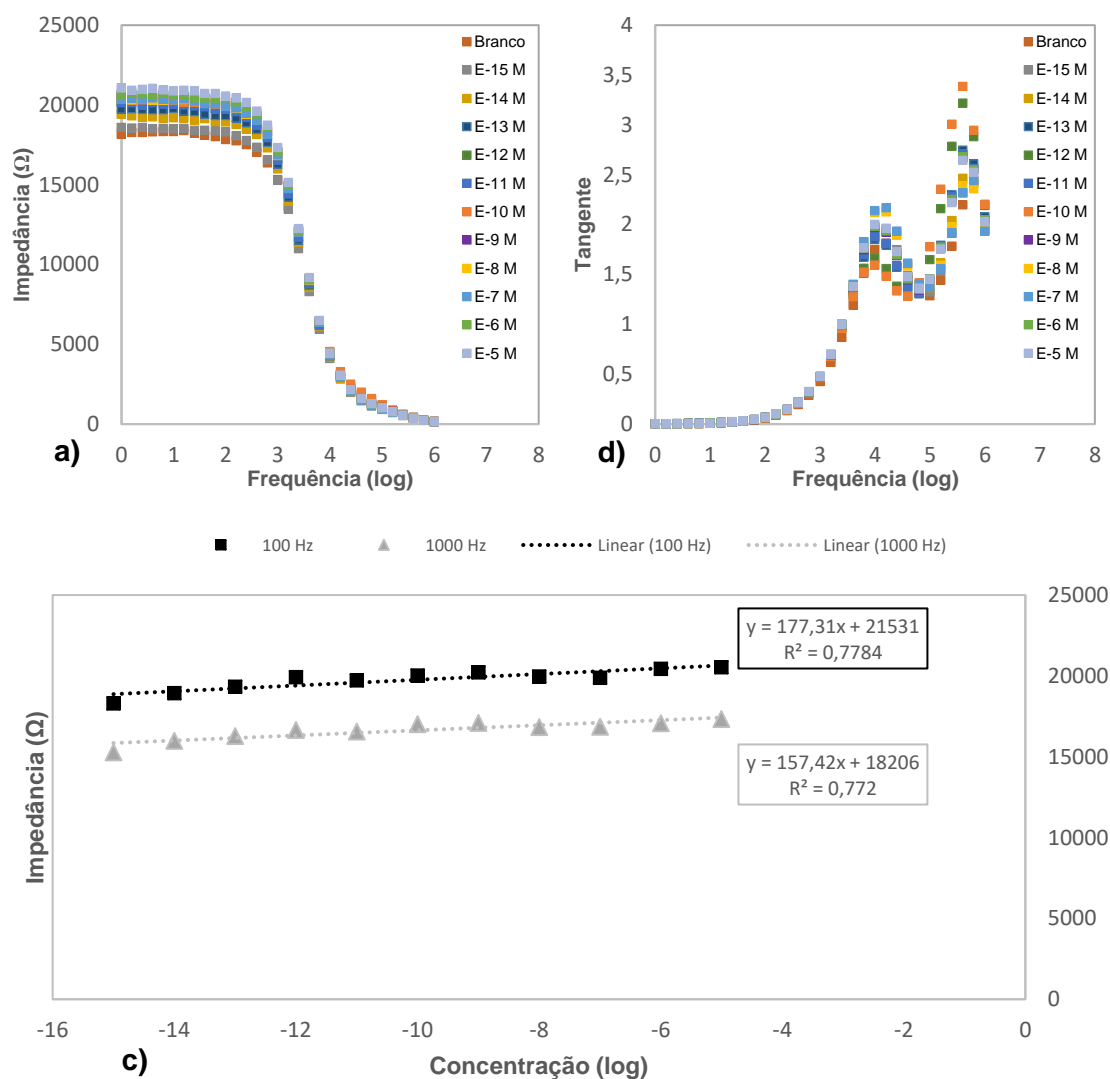


Figura 4.4: Espectros de a) Impedância e b) Tangente de Perdas em função do logaritmo da frequência e c) representação gráfica de Impedância para frequências fixas em função do logaritmo da concentração, para um sensor G-IDEAU5 com filme fino de MWCNTs (75 W e 30 min) em soluções de TCS em água ultrapura.

Além disso, foram representadas graficamente as respostas de impedância a frequências fixas em função do logaritmo da concentração, apresentando-se as frequências de 100 Hz e 1000 Hz. É possível observar que, para este tipo de filme e para as soluções de água ultrapura, a melhor frequência de trabalho é 100 Hz. Verifica-se que a tendência da impedância é crescente com o aumento da concentração, tal como com o filme de MWCNTs de 25 W e 20 min (figura 4.4 c)).

4.1.1.5 MWCNTs 30 W 20 min (G-IDEAU10)

No caso destes sensores, é visível uma melhor distinção das diferentes concentrações tanto no espectro de impedância como no espectro de tangente de perdas, relativamente aos

substratos G-IDEAU5 com filmes finos de MWCNTs. Os valores de impedância são elevados, e o pico de tangente de perdas mantém-se com a variação da concentração (figura 4.5).

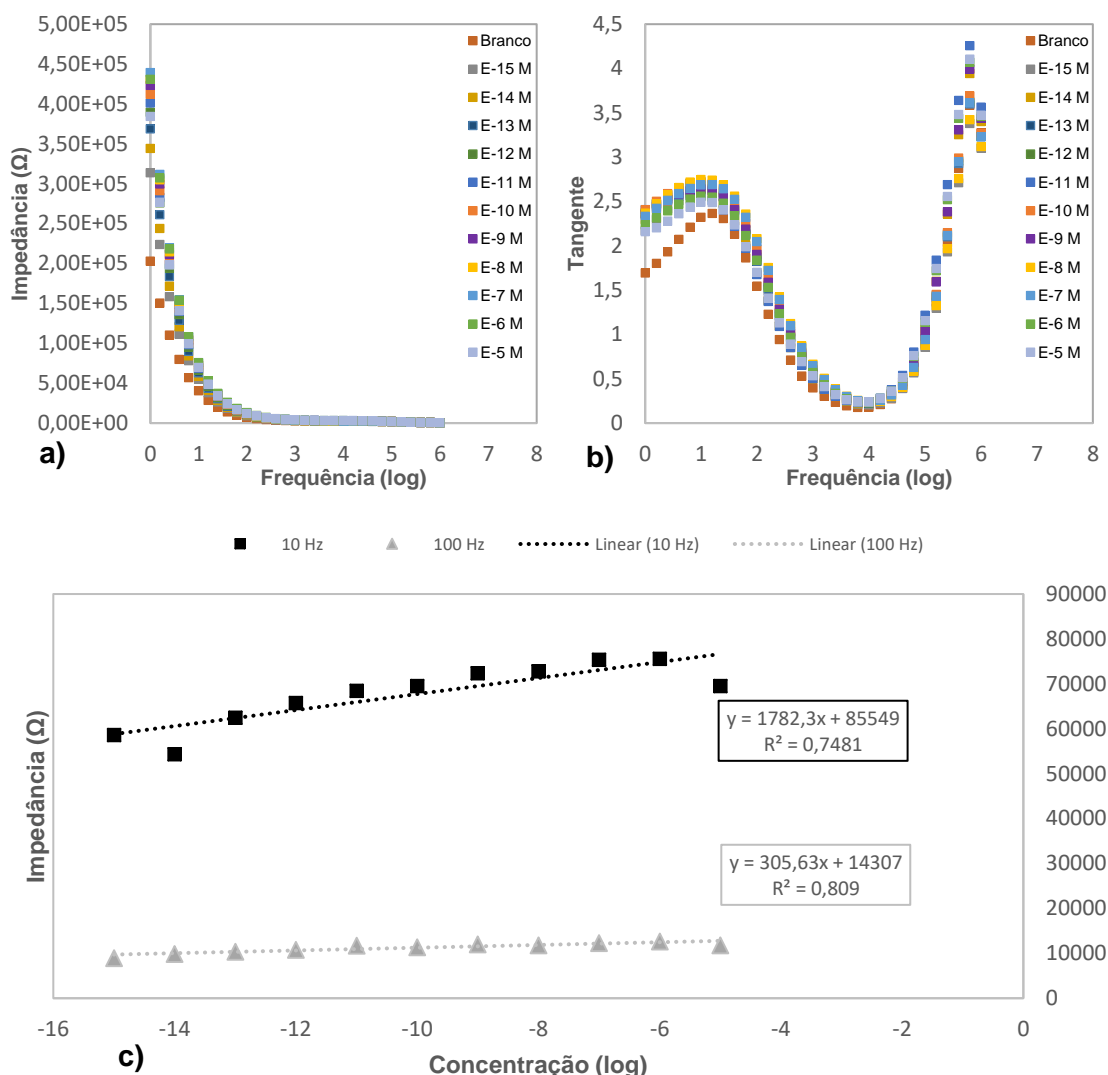


Figura 4.5: Espectros de a) Impedância e b) Tangente de Perdas em função do logaritmo da frequência e c) representação gráfica de Impedância para frequências fixas em função do logaritmo da concentração, para um sensor G-IDEAU10 com filme fino de MWCNTs (30 W e 20 min) em soluções de TCS em água ultrapura.

Na representação gráfica de impedância com frequências fixas em função do logaritmo da concentração, as que produziram melhores resultados foram 10 Hz e 100 Hz. Pode observar-se ainda, na figura 4.5 c), que a melhor frequência de trabalho é 100 Hz, para este tipo de filme nas soluções de água ultrapura. Verifica-se uma tendência crescente de impedância com o aumento da concentração.

4.1.1.6 MWCNTs 85 W 30 min (G-IDEAU10)

Para o caso dos filmes finos de MWCNTs de 85 W e 30 min, é visível na figura 4.6 a) e b) uma distinção entre as várias concentrações, tal como nos substratos com filmes de MWCNTs de 30 W e 20 min. As curvas de tangente de perdas não apresentam um pico único, mas estes não alteram a sua posição com a variação de concentração. Pode concluir-se que estes filmes

nos substratos G-IDEAU10 são mais adequados às soluções de TCS em água ultrapura do que o mesmo tipo de filme nos substratos G-IDEAU5.

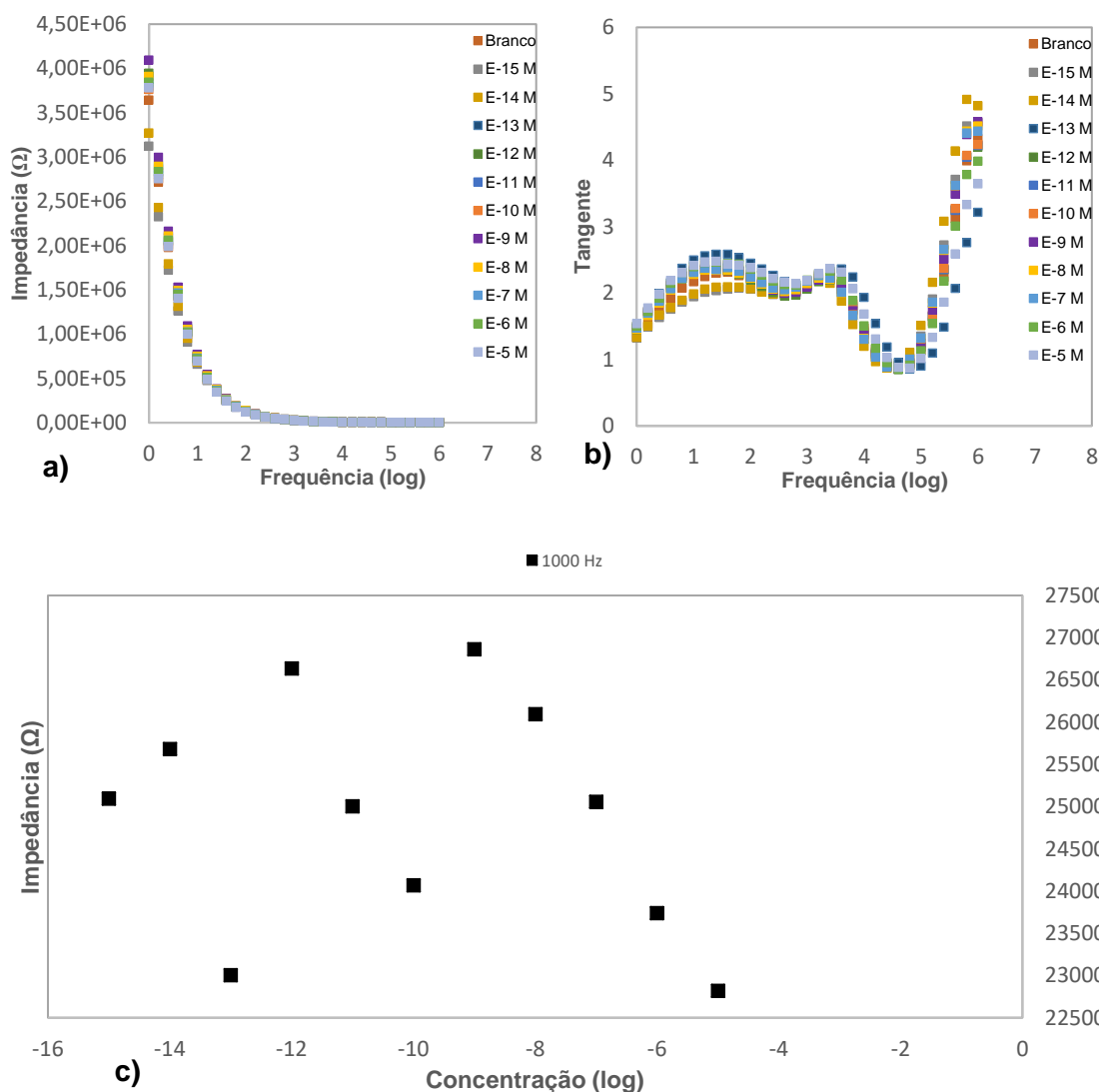


Figura 4.6: Espectros de a) Impedância e b) Tangente de Perdas em função do logaritmo da frequência e c) representação gráfica de Impedância para frequências fixas em função do logaritmo da concentração, para um sensor G-IDEAU10 com filme fino de MWCNTs (85 W e 30 min) em soluções de TCS em água ultrapura.

Ao realizar a representação gráfica de impedância com frequências fixas em função do logaritmo da concentração, nenhuma frequência de trabalho produzia uma boa linha de tendência. A título de exemplo, apresenta-se a representação gráfica para 1000 Hz. Não se verifica uma tendência definida para nenhuma frequência de trabalho, para este tipo de filme nas soluções de água ultrapura (figura 4.6 c)).

4.1.1.7 TiO_2

Para o caso dos filmes finos de TiO_2 , verifica-se uma menor distinção entre concentrações do que nos substratos com filmes finos de MWCNTs, tal como se pode observar na figura 4.7 a) e b). Ainda assim, observa-se que o pico de tangente de perdas é mantido com a variação da concentração.

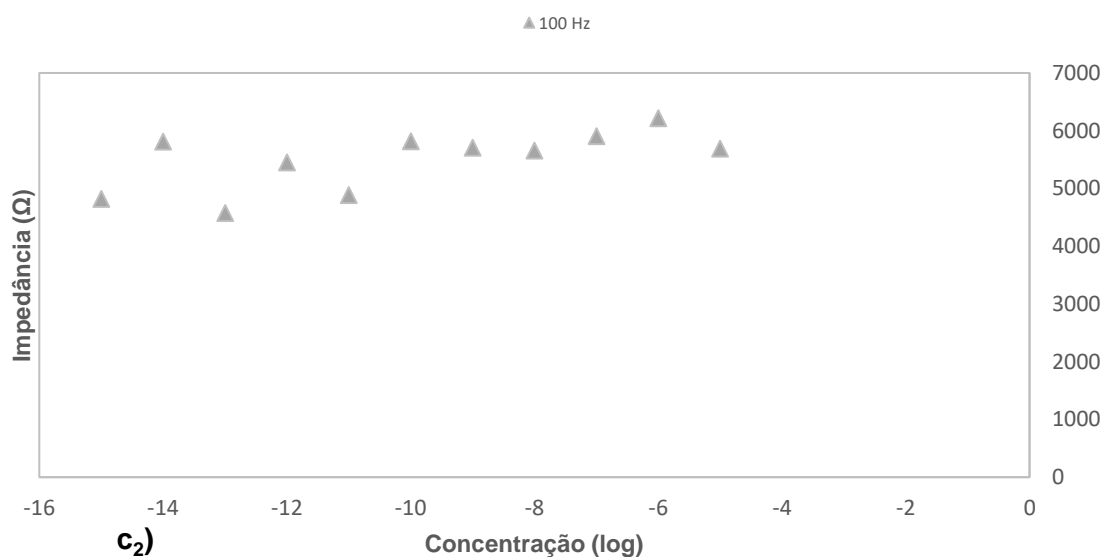
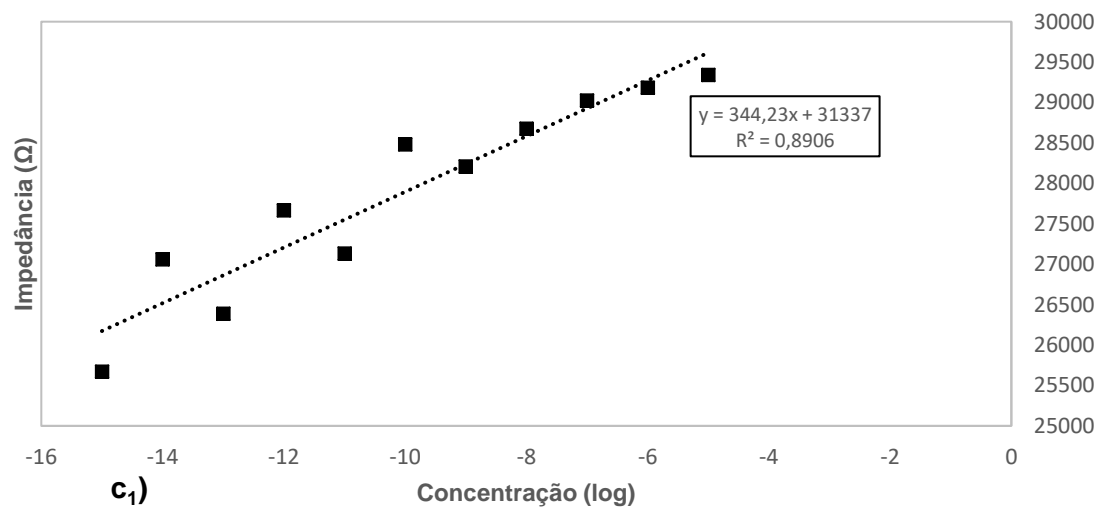
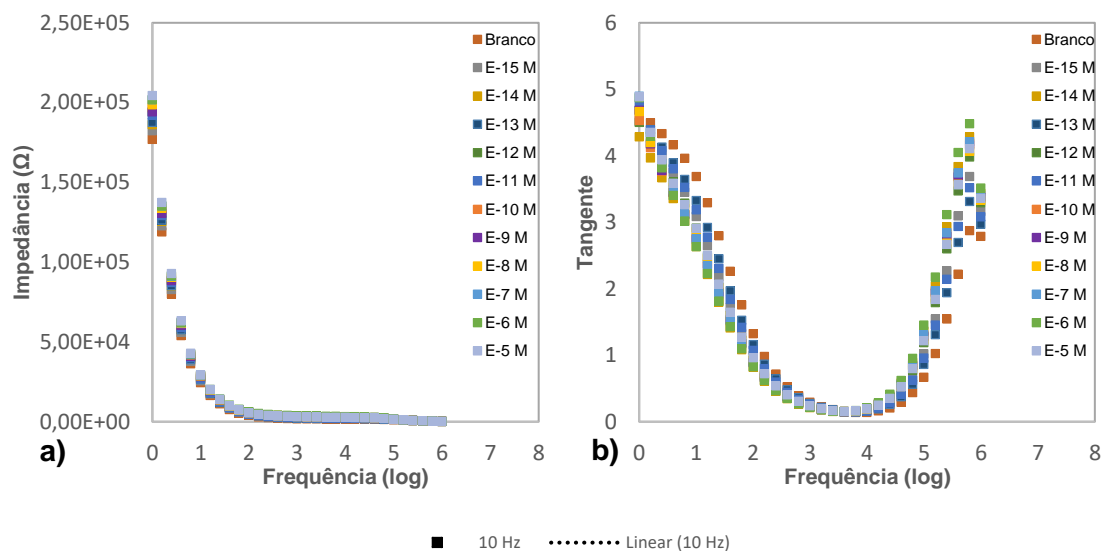


Figura 4.7: Espectros de a) Impedância e b) Tangente de Perdas em função do logaritmo da frequência e c₁) e c₂) representação gráfica de Impedância para frequências fixas em função do logaritmo da concentração, para um sensor G-IDEAU10 com filme fino de TiO₂ em soluções de TCS em água ultrapura.

O gráfico de impedância em função do logaritmo da concentração revelou bons resultados nas frequências próximas de 10 Hz. Na figura 4.7 c1) e c2) apresenta-se a representação gráfica para as frequências de 10 e 100 Hz. Pode concluir-se que, para este tipo de filme e nas soluções de água ultrapura, a melhor frequência de trabalho é 10 Hz, pois para 100 Hz não se verifica um ajuste linear. Verifica-se uma tendência crescente de impedância com o aumento da concentração.

4.1.1.8 PAH/OG

Nos espectros produzidos com os filmes finos de PAH/OG, os valores de impedância são, da ordem das centenas de ohm, isto é, inferiores à maioria dos substratos, e ocorre uma menor distinção entre concentrações do que nos sensores com os restantes filmes na região entre 1 Hz e 1000 Hz (figura 4.8 a) e b)). No entanto, na região entre 1000 Hz e 100000 Hz aparenta existir uma boa distinção. O pico de tangente de perdas é mantido com a variação da concentração.

Ao realizar a representação gráfica de impedância com frequências fixas em função do logaritmo da concentração, nenhuma frequência de trabalho produziu uma boa linha de tendência, pelo que, a título de exemplo, se apresenta o resultado para 1000 Hz. Não se verifica uma tendência definida, para este tipo de filme nas soluções de água ultrapura (figura 4.8 c)).

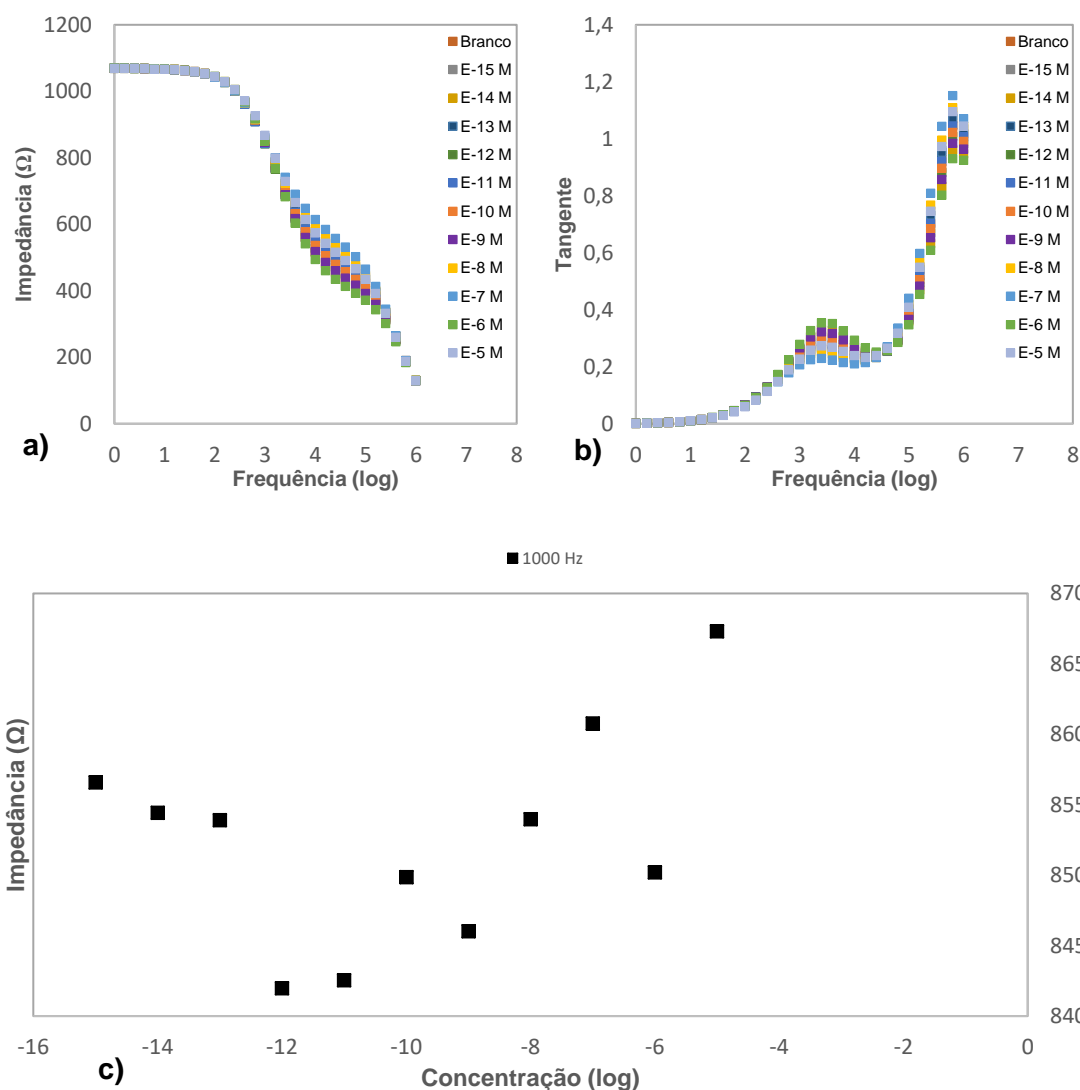


Figura 4.8: Espectros de a) Impedância e b) Tangente de Perdas em função do logaritmo da frequência e c) representação gráfica de Impedância para frequências fixas em função do logaritmo da concentração, para um sensor G-IDEAU5 com filme fino de PAH/OG em soluções de TCS em água ultrapura.

4.1.2 Água da torneira

4.1.2.1 G-IDEAU5 sem filme

Relativamente às soluções de TCS em água da torneira, para os sensores G-IDEAU5 sem filme, a amplitude do sinal de impedância é menor comparativamente à maioria dos substratos, como se observa na figura 4.9 a). O pico de tangente de perdas está bem definido e é mantido com a variação da concentração, e a sua amplitude é bastante baixa, o que indica um bom dielétrico (figura 4.9 b)). No entanto, verifica-se que não ocorre distinção entre as várias concentrações.

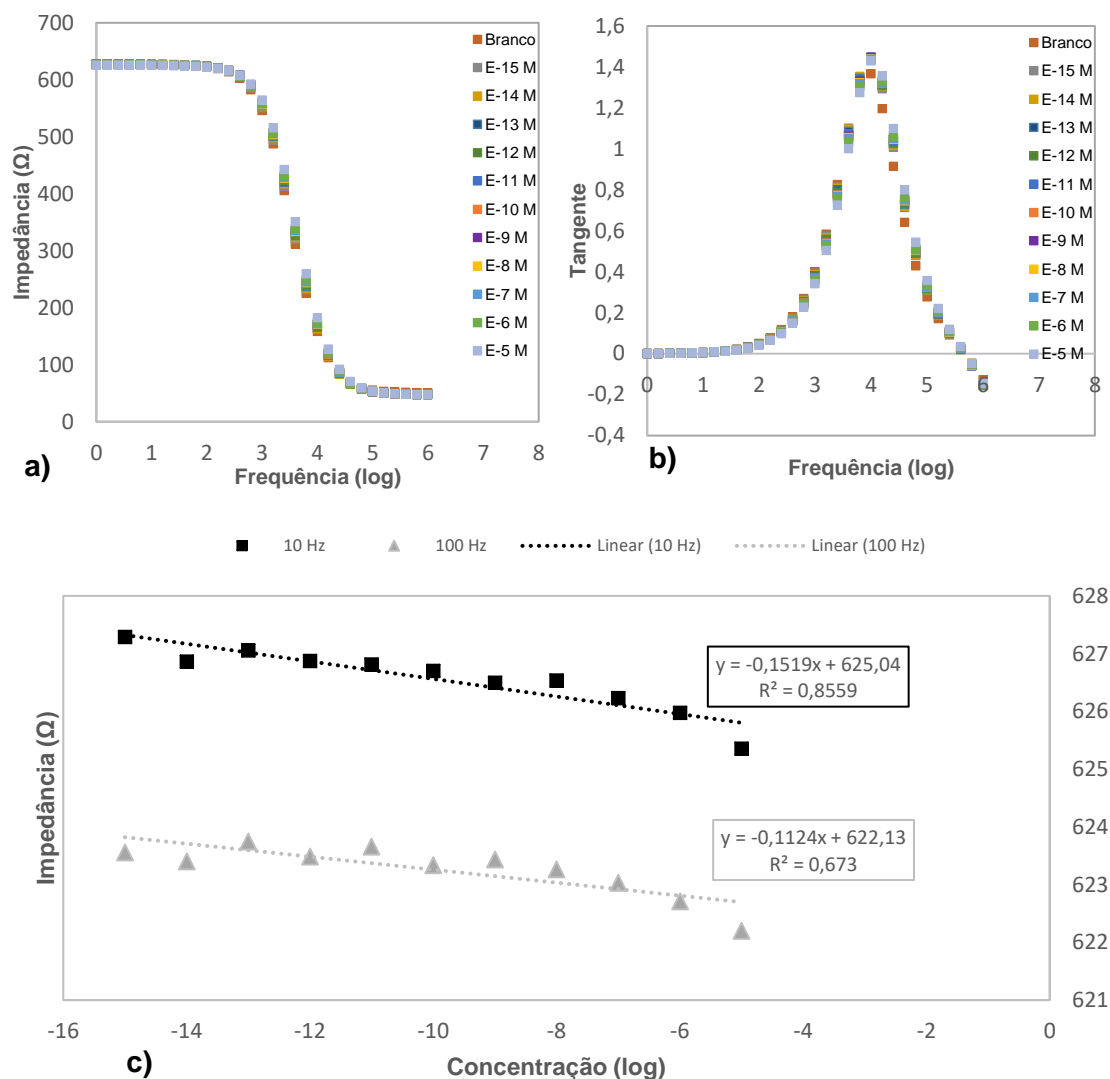


Figura 4.9: Espectros de a) Impedância e b) Tangente de Perdas em função do logaritmo da frequência e c) representação gráfica de Impedância para frequências fixas em função do logaritmo da concentração, para um sensor G-IDEAU5 sem filme em soluções de TCS em água da torneira.

Para a representação gráfica de impedância a frequências fixas em função do logaritmo da concentração, apresentam-se as frequências de 10 Hz e 100 Hz, que produziram os melhores resultados. Pode observar-se que a melhor frequência de trabalho para este sensor e nas soluções de água da torneira é 10 Hz. Verifica-se uma tendência decrescente de impedância com o aumento da concentração (figura 4.9 c)).

4.1.2.2 G-IDEAU10 sem filme

No caso dos sensores G-IDEAU10 sem filme, os valores de impedância são da ordem dos 100 k Ω e a distinção entre concentrações é melhor do que nos sensores G-IDEAU5 sem filme. No entanto, os valores de tangente de perdas são superiores e o pico sofre uma deslocação após a solução branca, isto é, sem TCS, como se observa na figura 4.10 a) e b).

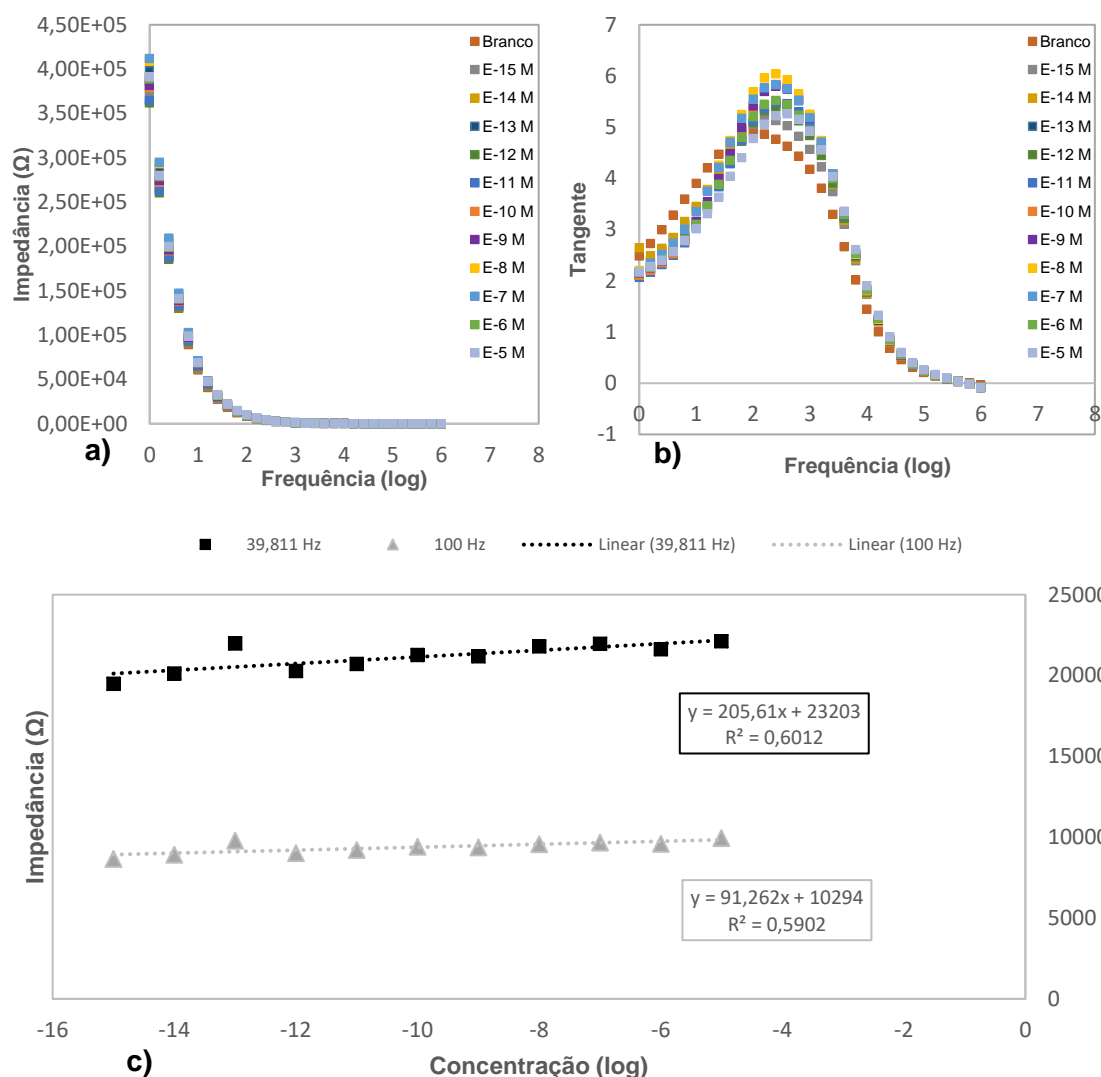


Figura 4.10: Espectros de a) Impedância e b) Tangente de Perdas em função do logaritmo da frequência e c) representação gráfica de Impedância para frequências fixas em função do logaritmo da concentração, para um sensor G-IDEAU10 sem filme em soluções de TCS em água da torneira.

Para o gráfico de impedância com frequências fixas em função do logaritmo da concentração, apresentam-se as frequências de 39,811 Hz e 100 Hz. Pode concluir-se que a melhor frequência de trabalho para este tipo de sensor nas soluções de água da torneira é 39,811 Hz, embora o resultado não seja muito satisfatório, visto que o valor de R^2 não é muito próximo de 1. Verifica-se uma tendência crescente de impedância com o aumento da concentração (figura 4.10 c)).

4.1.2.3 MWCNTs 25 W 20 min (G-IDEAU5)

No caso dos sensores G-IDEAU5 com filmes finos de MWCNTs de 25 W e 20 min, pode observar-se uma melhor distinção entre as várias concentrações do que nos substratos sem filme no espectro de impedância (figura 4.11 a)). O pico de tangente de perdas é mantido com a variação de concentração mas a amplitude do sinal é elevada, como se observa na figura 4.11 b), o que indica que este sensor pode não ser adequado a estas soluções.

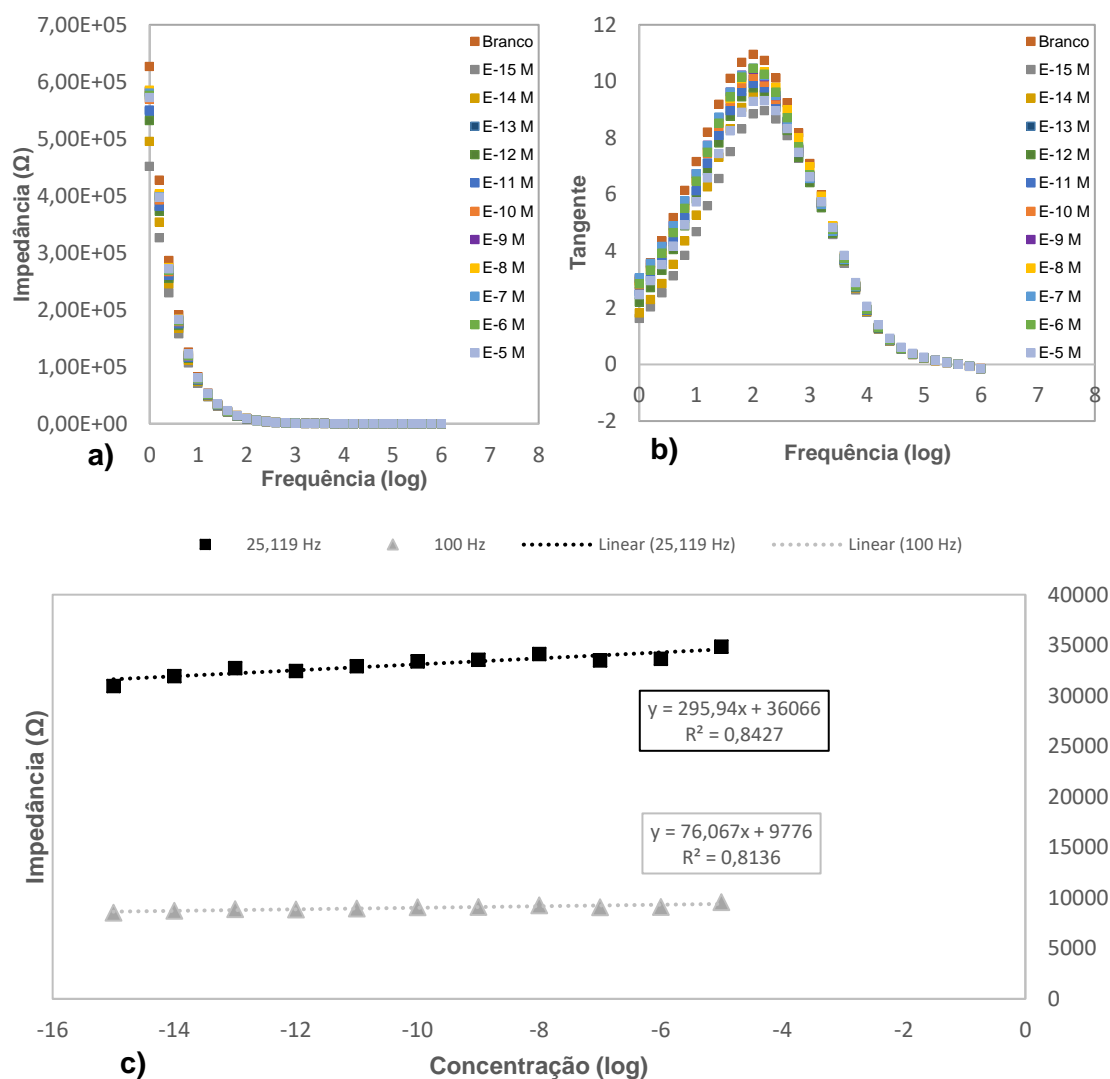


Figura 4.11: Espectros de a) Impedância e b) Tangente de Perdas em função do logaritmo da frequência e c) representação gráfica de Impedância para frequências fixas em função do logaritmo da concentração, para um sensor G-IDEAU5 com filme fino de MWCNTs (25 W e 20 min) em soluções de TCS em água da torneira.

Ao realizar a representação gráfica de impedância com frequências fixas em função do logaritmo da concentração, as frequências que produziram uma melhor linha de tendência foram 25,119 Hz e 100 Hz. Observa-se que a melhor frequência de trabalho é 25,119 Hz, para este tipo de filme nas soluções de TCS em água da torneira, com um valor de R^2 superior a 0,8. Verifica-se uma tendência crescente de impedância com o aumento da concentração (figura 4.11 c)).

4.1.2.4 MWCNTs 75 W 30 min (G-IDEAU5)

Para os sensores G-IDEAU10 com filmes finos de MWCNTs de 75 W e 30 min, observa-se que os valores de impedância são da ordem dos 100 Ω e que não ocorre distinção entre as concentrações, nem no espectro de impedância nem no espectro de tangente de perdas (figura 4.12 a) e b)). Ainda assim, neste último, os valores são bastante baixos e o pico não se altera com a variação da concentração.

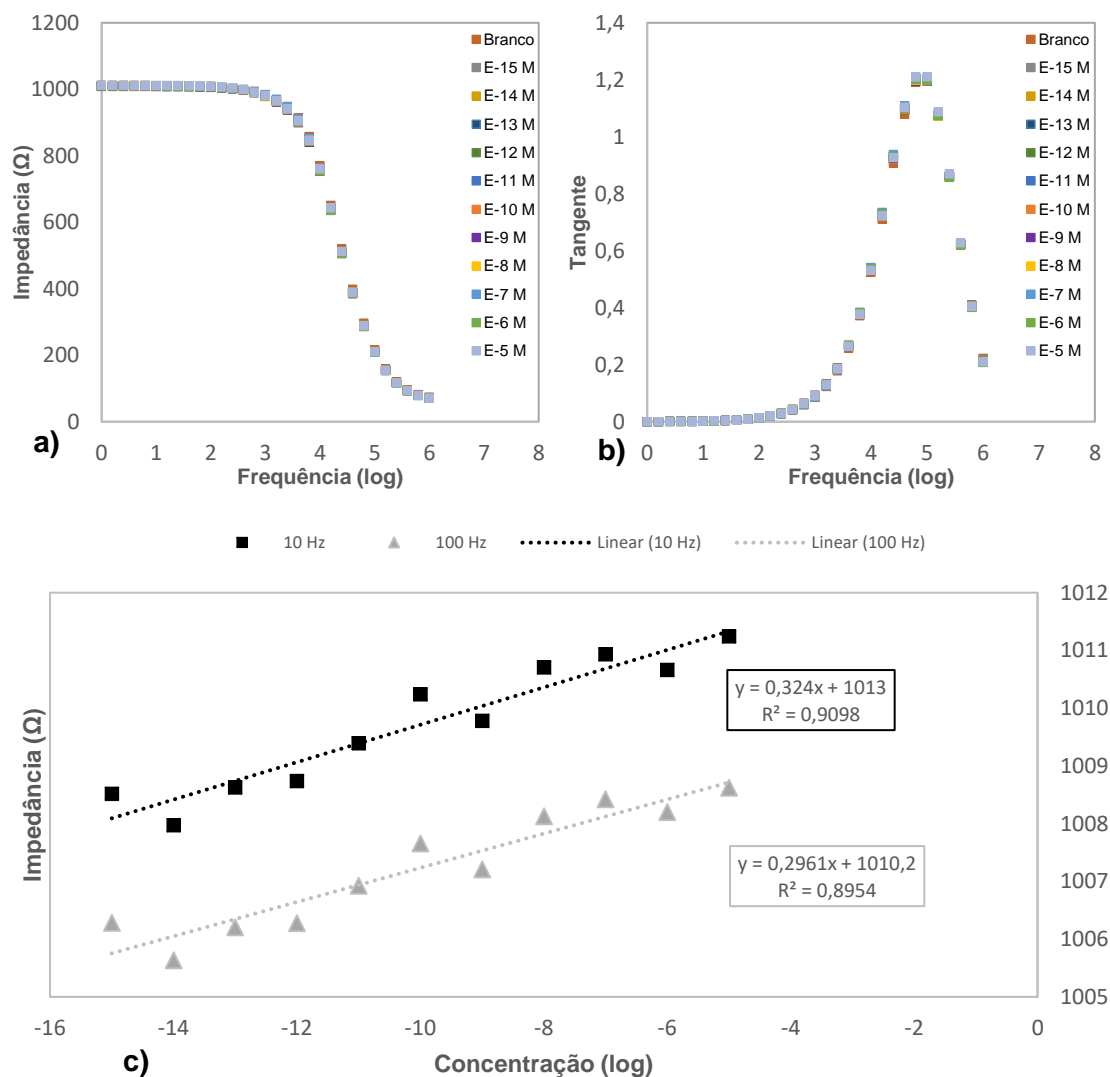


Figura 4.12: Espectros de a) Impedância e b) Tangente de Perdas em função do logaritmo da frequência e c) representação gráfica de Impedância para frequências fixas em função do logaritmo da concentração, para um sensor G-IDEAU5 com filme fino de MWCNTs (75 W e 30 min) em soluções de TCS em água da torneira.

Os resultados produzidos pela representação gráfica da impedância em função do logaritmo da concentração foram bastante bons com várias frequências fixas, apresentando-se aqui as frequências de 10 Hz e 100 Hz. Pode observar-se que a melhor frequência de trabalho é 10 Hz, com um valor de R^2 superior a 0,9, sendo que para a frequência de 100 Hz também se obtém uma boa linha de tendência, com $R^2 = 0,8954$. Verifica-se uma tendência crescente de impedância com o aumento da concentração (figura 4.12 c)).

4.1.2.5 MWCNTs 30 W 20 min (G-IDEAU10)

No caso dos sensores G-IDEAU10 com filmes finos de 30 W e 20 min, ocorre uma boa distinção entre as curvas de várias concentrações, embora a amplitude do sinal de tangente de perdas seja elevada, como se observa na figura 4.13 a) e b). O pico desta é mantido com a variação de concentração.

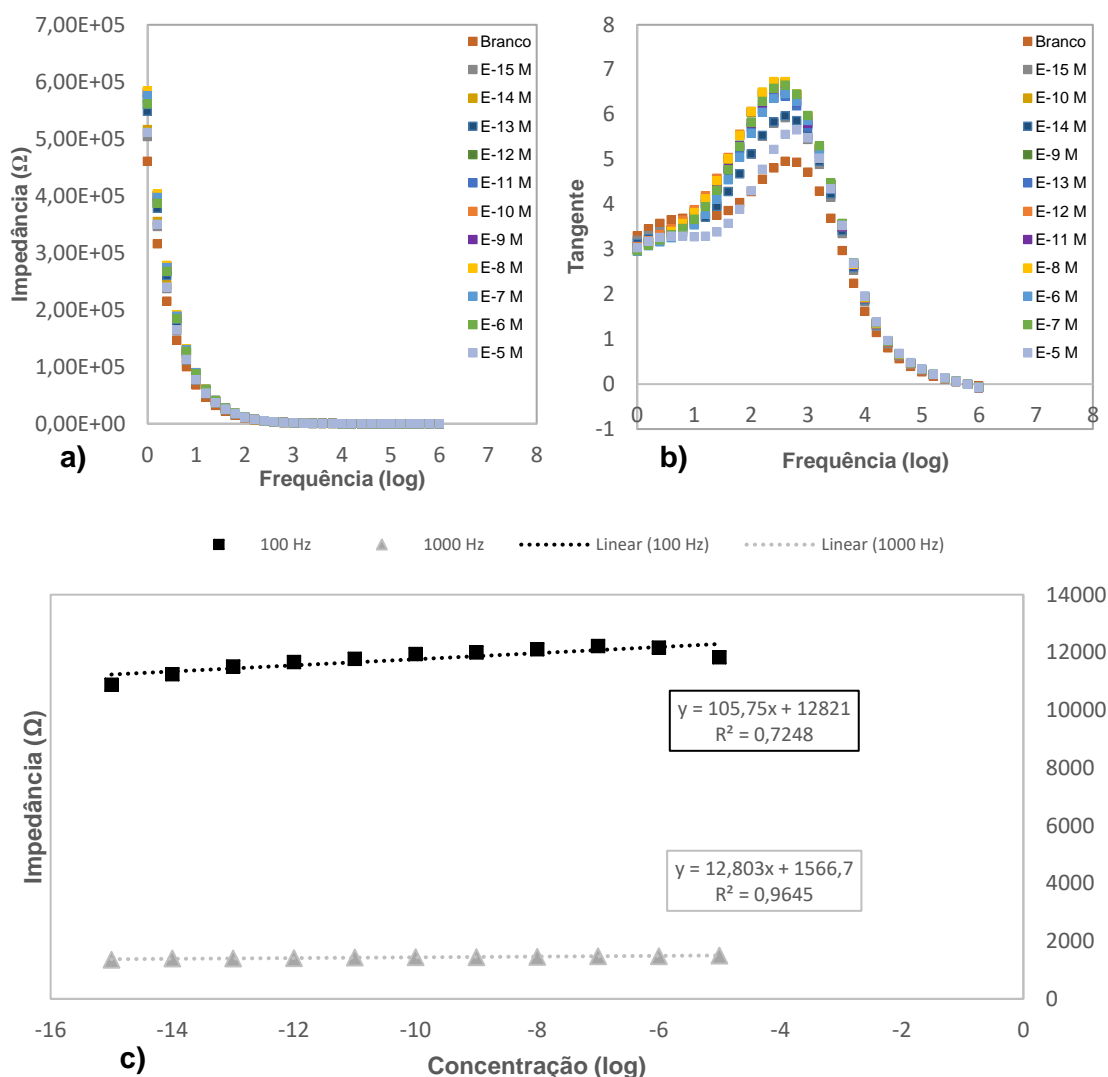


Figura 4.13: Espectros de a) Impedância e b) Tangente de Perdas em função do logaritmo da frequência e c) representação gráfica de Impedância para frequências fixas em função do logaritmo da concentração, para um sensor G-IDEAU10 com filme fino de MWCNTs (30 W e 20 min) em soluções de TCS em água da torneira.

Para a representação gráfica de impedância com frequências fixas em função do logaritmo da concentração, apresentam-se as frequências de 100 Hz e 1000 Hz, sendo que os resultados obtidos são razoáveis no geral. Pode observar-se que a melhor frequência de trabalho é 1000 Hz, para este tipo de filme nas soluções de água da torneira, obtendo-se um valor de R^2 muito próximo de 1 (0,9645), embora o declive não seja muito elevado (12,803). Verifica-se uma tendência crescente de impedância com o aumento da concentração (figura 4.13 c)).

4.1.2.6 MWCNTs 85 W 30 min (G-IDEAU10)

Relativamente aos sensores G-IDEAU10 com MWCNTs de 85 w e 30 min, observa-se pela figura 4.14 a) e b) que ocorre uma boa distinção entre as curvas de várias soluções em ambos os espectros apresentados, sendo esta melhor do que nos filmes finos de 30 W e 20 min. O pico de tangente de perdas é ligeiramente deslocado após a solução branca, e os valores da tangente são semelhantes aos produzidos com os filmes finos de 30 W e 20 min. No geral, é

possível que estes filmes nestes sensores sejam mais adequados às soluções de TCS em água da torneira do que os filmes finos de MWCNTs nos sensores G-IDEAU5.

Relativamente aos gráficos de impedância com frequências fixas em função do logaritmo da concentração, apresentam-se as frequências de 10 Hz e 100 Hz. Observa-se que a melhor frequência de trabalho, para este tipo de filme e nas soluções de água da torneira, é 10 Hz, com um valor de R^2 superior a 0,8, uma vez que para 100 Hz não foi possível obter um ajuste linear. Verifica-se uma tendência decrescente de impedância com o aumento da concentração (figura 4.14 c)).

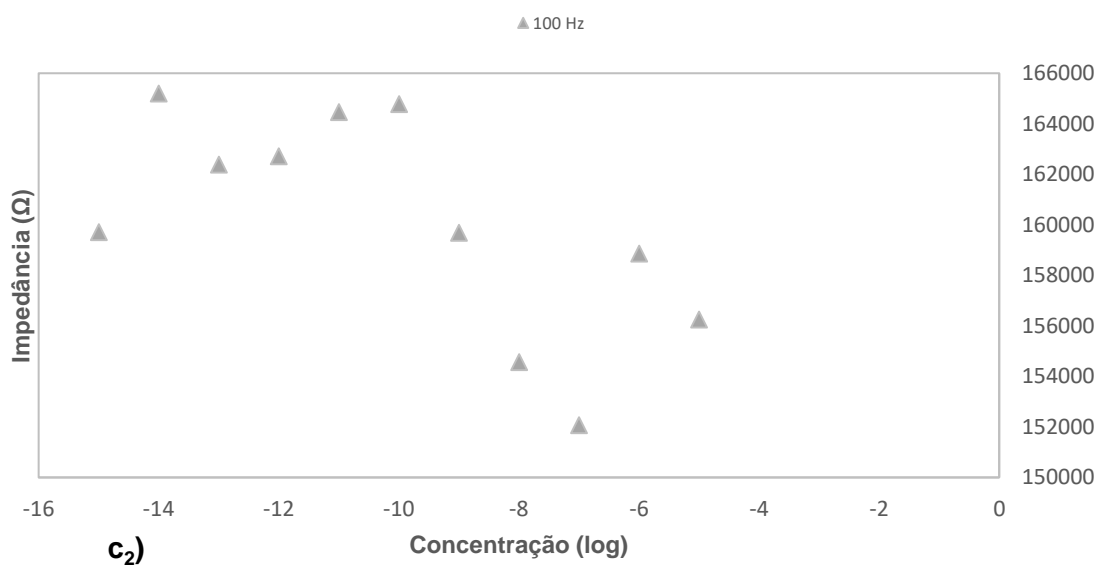
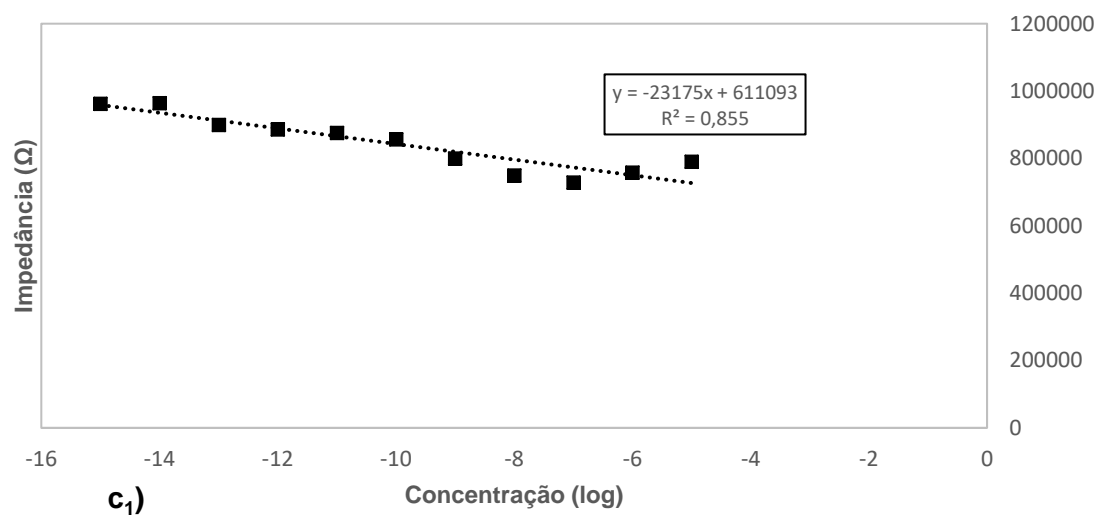
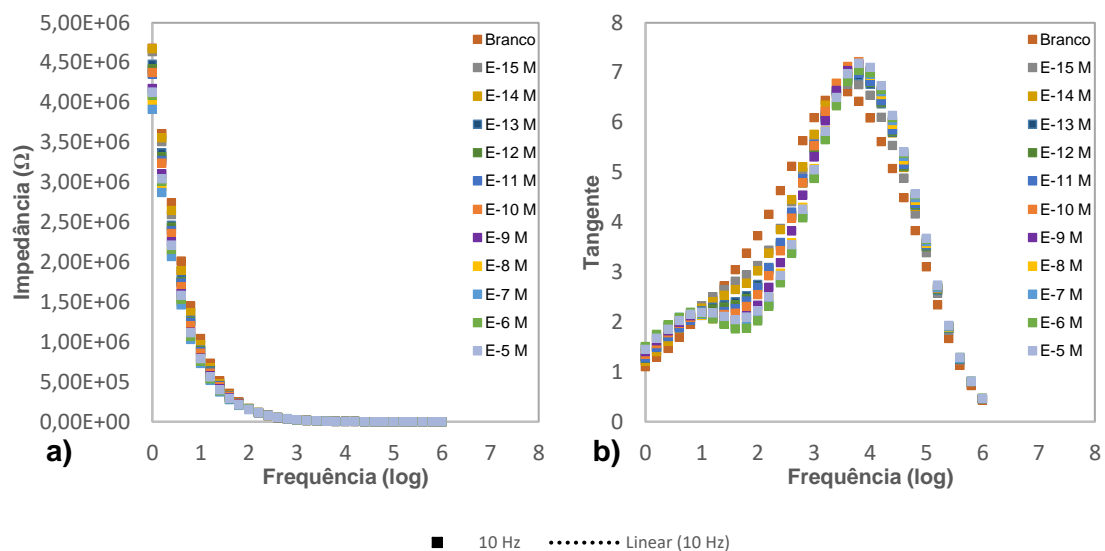


Figura 4.14: Espectros de a) Impedância e b) Tangente de Perdas em função do logaritmo da frequência e c1) e c2) representação gráfica de Impedância para frequências fixas em função do logaritmo da concentração, para um sensor G-IDEAU10 com filme fino de MWCNTs (85 W e 30 min) em soluções de TCS em água da torneira.

4.1.2.7 TiO₂

Nos espectros produzidos com os filmes finos de TiO₂, é possível observar pela figura 4.15 a) e b) que a distinção entre várias concentrações não é tão nítida quanto nos sensores de MWCNTs em sensores G-IDEAU10, embora seja melhor do que nos substratos sem filme. O pico de tangente de perdas é ligeiramente alterado após a solução branca e a amplitude do sinal podia ser menor.

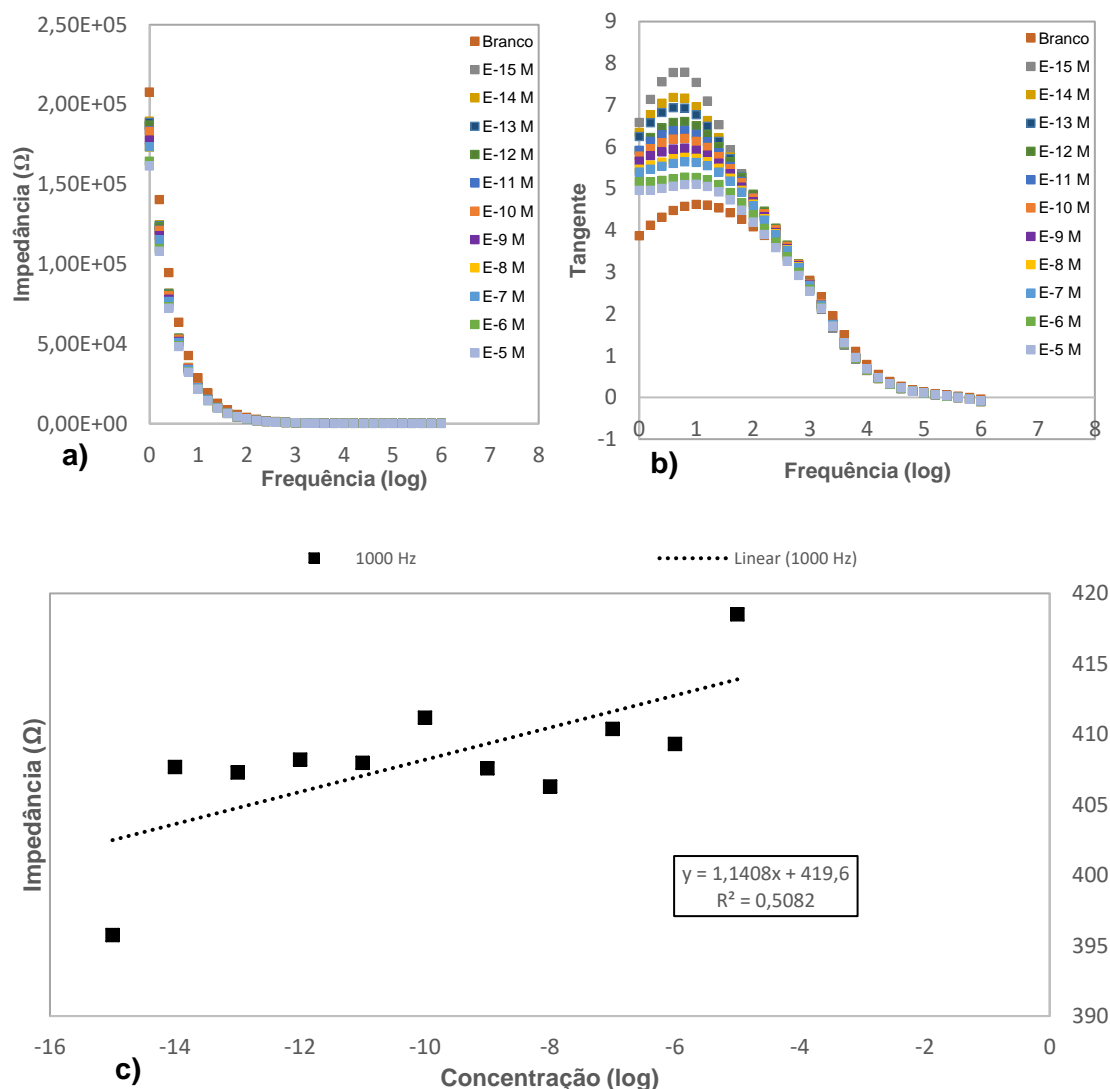


Figura 4.15: Espectros de a) Impedância e b) Tangente de Perdas em função do logaritmo da frequência e c) representação gráfica de Impedância para frequências fixas em função do logaritmo da concentração, para um sensor G-IDEAU10 com filme fino de TiO₂ em soluções de TCS em água da torneira.

Ao fazer a representação gráfica da impedância com frequências fixas em função do logaritmo da concentração, as linhas de tendência produzidas não apresentavam um bom declive nem um valor de R^2 elevado. Assim, apresenta-se o resultado para uma frequência de 1000 Hz. Observa-se uma tendência pouco definida mas visível com uma frequência de trabalho de 1000 Hz, sendo essa tendência de valores de impedância crescente com o aumento da concentração (figura 4.15 c)).

4.1.2.8 PAH/OG

Relativamente aos espectros produzidos com os filmes finos de PAH/OG, é possível observar através da figura 4.16 a) e b) que a distinção entre várias concentrações não é tão nítida quanto nos filmes de MWCNTs em sensores G-IDEAU10 nem nos filmes de TiO₂, embora seja melhor do que nos substratos sem filme. O pico de tangente de perdas é ligeiramente deslocado após a solução branca mas a amplitude do sinal é reduzida.

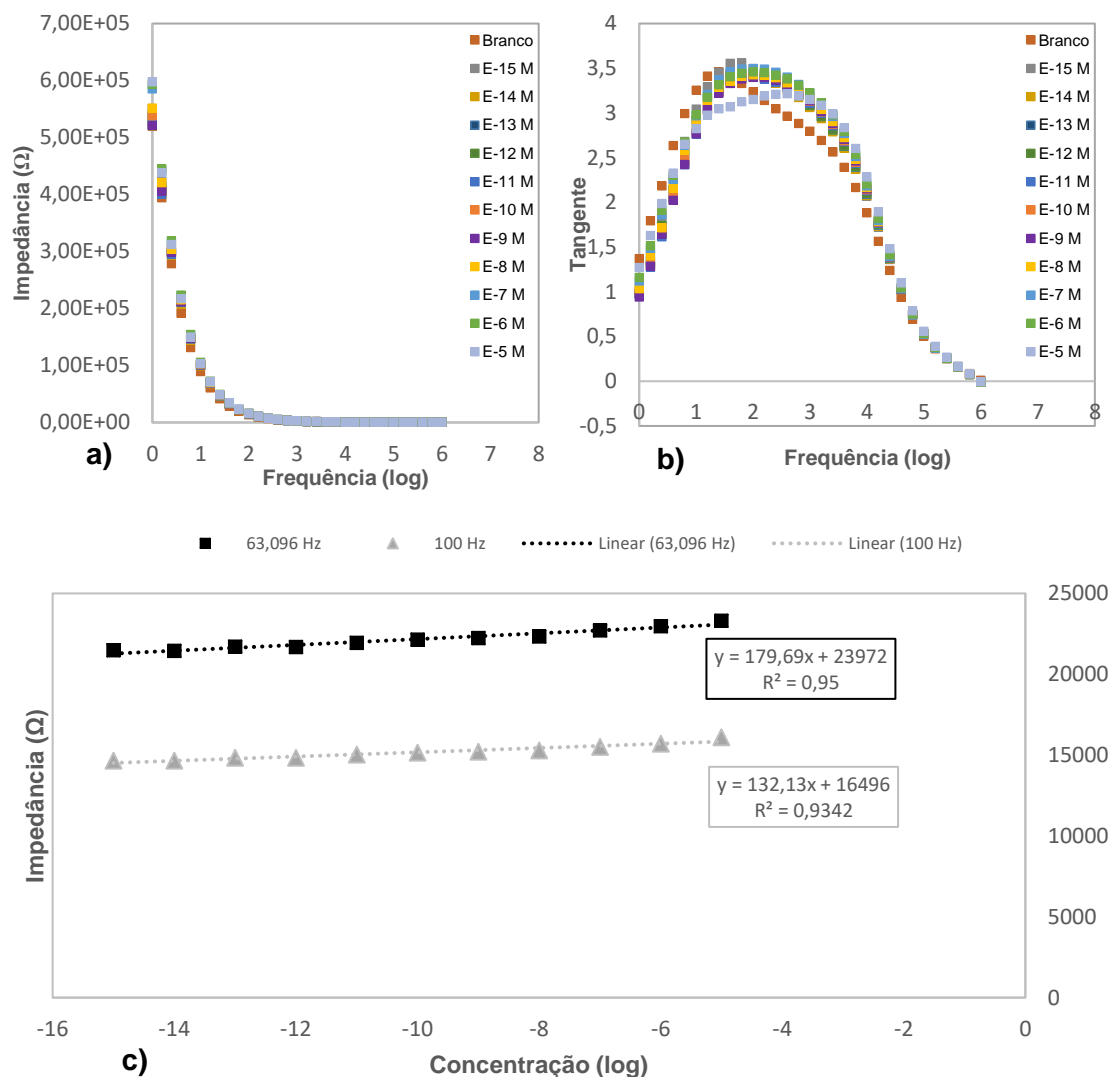


Figura 4.16: Espectros de a) Impedância e b) Tangente de Perdas em função do logaritmo da frequência e c) representação gráfica de Impedância para frequências fixas em função do logaritmo da concentração, para um sensor G-IDEAU5 com filme fino de PAH/OG em soluções de TCS em água da torneira.

Na representação gráfica da impedância com frequências fixas em função do logaritmo da concentração, verificou-se que os melhores resultados eram obtidos com as frequências de 63,096 Hz e 100 Hz. Pode observar-se pela figura 4.16 c) que a melhor frequência de trabalho é 63,096 Hz, para este tipo de filme e nas soluções de água da torneira, sendo o valor de R^2 muito próximo de 1 (0,95), tal como acontece com a frequência 100 Hz (0,9342). Verifica-se uma tendência crescente de impedância com o aumento da concentração.

4.1.3 Água Luso

4.1.3.1 G-IDEAU5 sem filme

Relativamente às soluções de TCS em água Luso, nos espectros produzidos com os sensores G-IDEAU5 sem filme ocorre uma boa distinção entre várias concentrações, e os valores de impedância são bastante elevados (figura 4.17 a) e b)). O pico de tangente de perdas é mantido com a variação da concentração, mas a sua amplitude podia ser mais baixa.

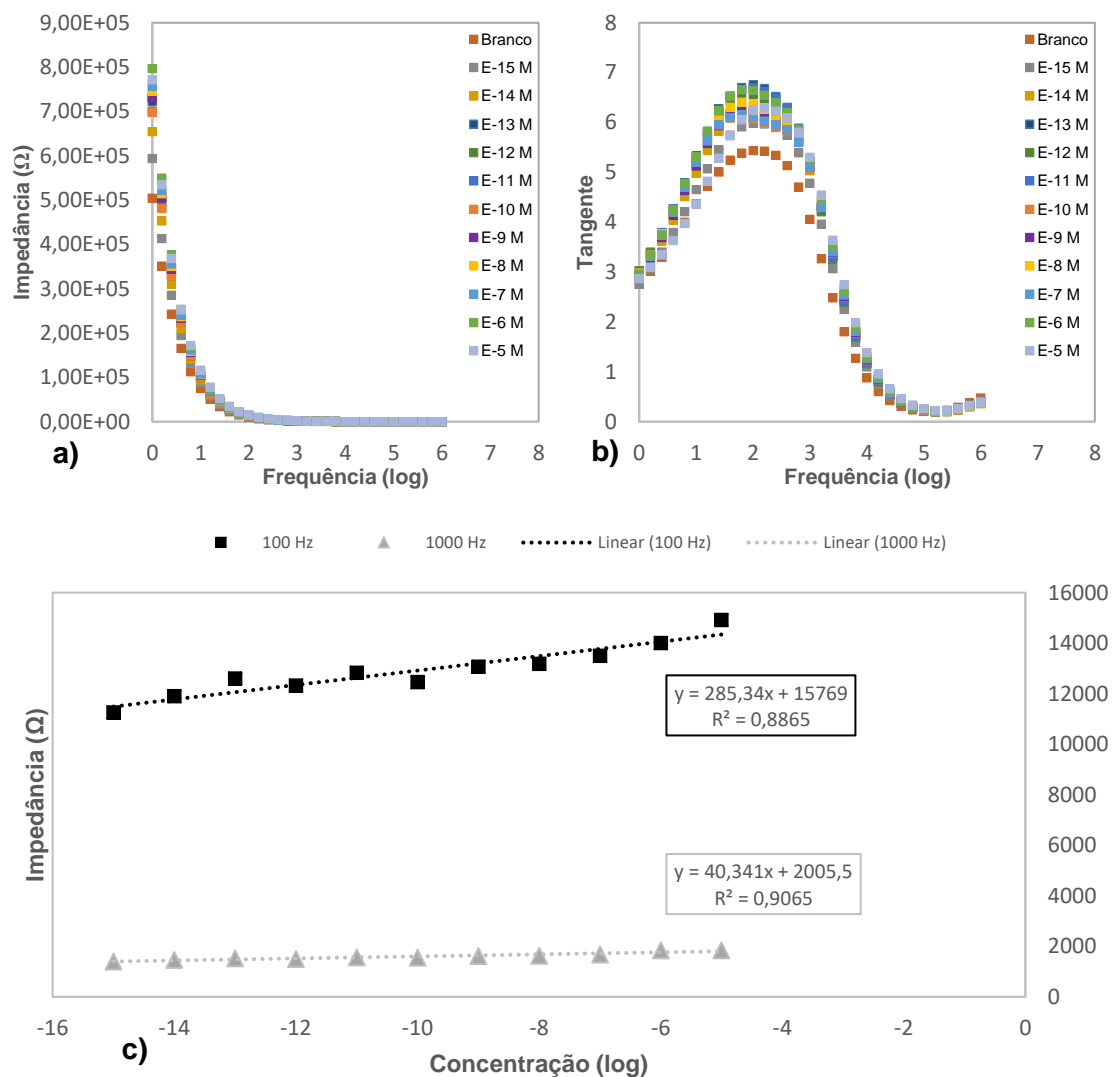


Figura 4.17: Espectros de a) Impedância e b) Tangente de Perdas em função do logaritmo da frequência e c) representação gráfica de Impedância para frequências fixas em função do logaritmo da concentração, para um sensor G-IDEAU5 sem filme em soluções de TCS em água Luso.

Para a representação gráfica de impedância com frequências fixas em função do logaritmo da concentração, apresentam-se as frequências de 100 Hz e 1000 Hz. Pode observar-se pela figura 4.17 c) que a melhor frequência de trabalho, para o sensor G-IDEAU5 nas soluções de TCS em água Luso, é 1000 Hz, com um valor de R^2 muito elevado (0,9065). Verifica-se uma tendência de impedância crescente com o aumento da concentração.

4.1.3.2 G-IDEAU10 sem filme

O resultado obtido para os sensores G-IDEAU10 sem filme é semelhante ao apresentado para os sensores G-IDEAU5 também sem filme, com valores elevados de impedância e um pico de tangente de perdas localizado à volta de 100 Hz, como se pode observar na figura 4.18 a) e b).

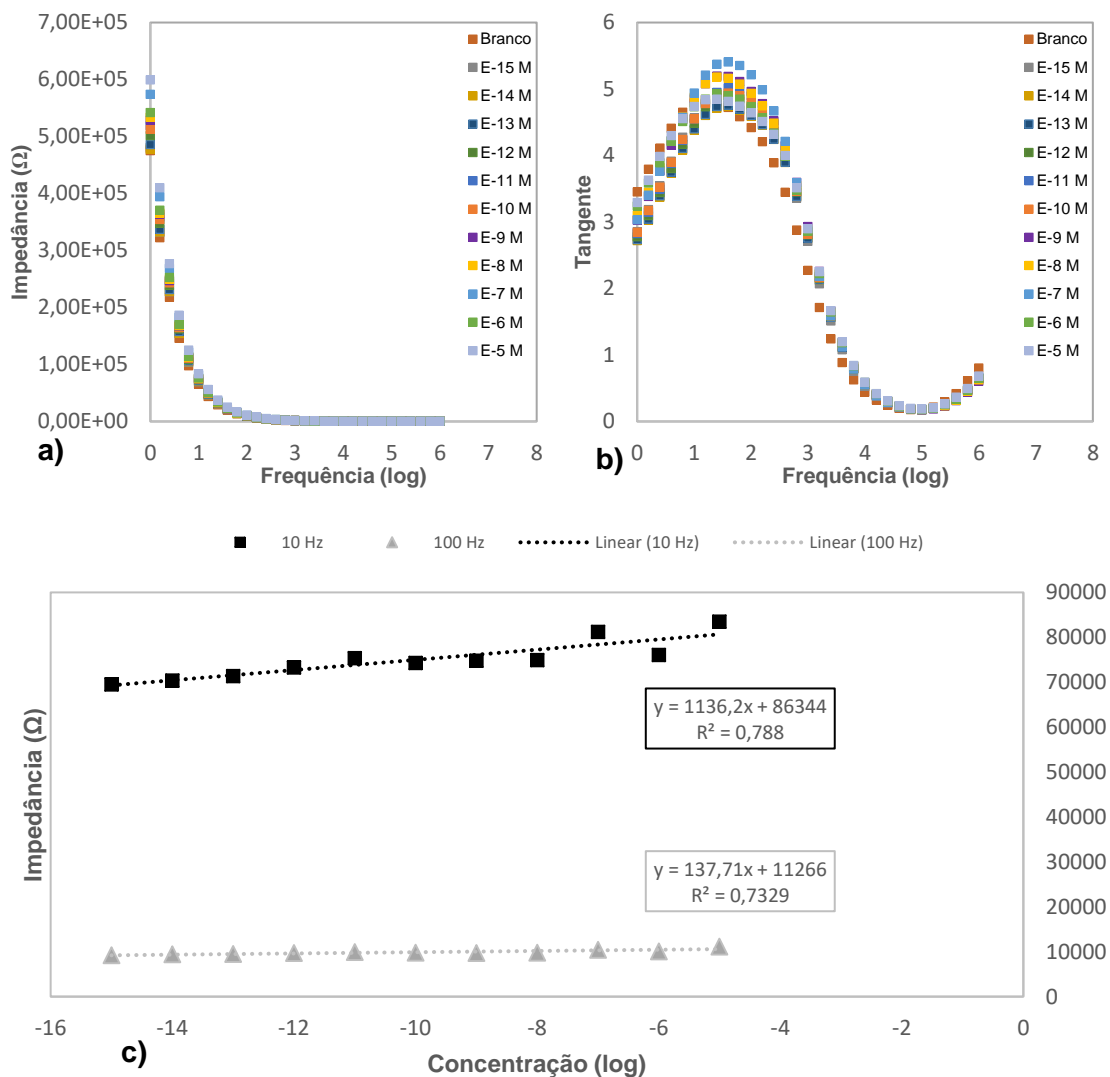


Figura 4.18: Espectros de a) Impedância e b) Tangente de Perdas em função do logaritmo da frequência e c) representação gráfica de Impedância para frequências fixas em função do logaritmo da concentração, para um sensor G-IDEAU10 sem filme em soluções de TCS em água Luso.

No entanto, o resultado obtido com a representação gráfica de impedância com frequências fixas em função do logaritmo da concentração não é tão satisfatório. Apresentam-se os gráficos para 10 Hz e 100 Hz, em que ambas produzem uma linha de tendência com um valor de R^2 próximo de 0,7. Pode observar-se que a melhor frequência de trabalho é 10 Hz, para este sensor e nas soluções de água Luso. Verifica-se uma tendência crescente com o aumento da concentração (figura 4.18 c)).

4.1.3.3 MWCNTs 25 W 20 min (G-IDEAU5)

No caso dos sensores com filmes finos de MWCNTs de 25 W e 30 min, observa-se que a distinção entre diferentes concentrações não é tão nítida quando nos sensores sem filme, embora a amplitude de ambos os espectros seja semelhante e o pico de tangente de perdas não seja alterado com a variação da concentração (figura 4.19 a) e b)).

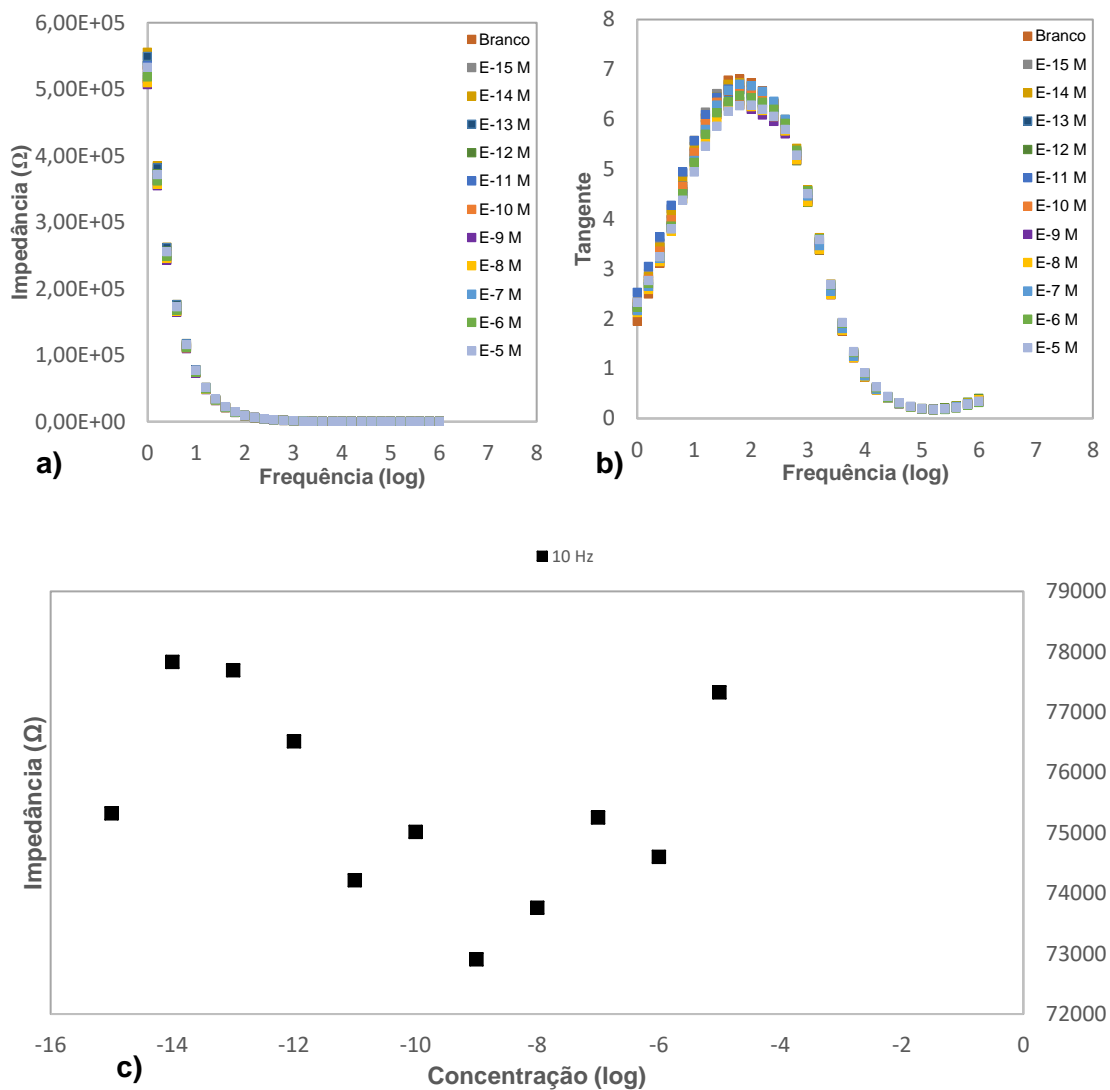


Figura 4.19: Espectros de a) Impedância e b) Tangente de Perdas em função do logaritmo da frequência e c) representação gráfica de Impedância para frequências fixas em função do logaritmo da concentração, para um sensor G-IDEAU5 com filme fino de MWCNTs (25 W e 20 min) em soluções de TCS em água Luso.

Ao fazer a representação gráfica dos valores de impedância com frequências fixas em função do logaritmo da concentração, nenhuma das frequências de trabalho produz uma boa linha de tendência. A título de exemplo, apresenta-se a representação gráfica para uma frequência de 1000 Hz (figura 4.19 c)). Não existe uma tendência definida para nenhuma frequência de trabalho, para este tipo de filme nas soluções de água Luso.

4.1.3.4 MWCNTs 75 W 30 min (G-IDEAU5)

À semelhança dos espectros obtidos para os sensores anteriores, o resultado produzido com os sensores G-IDEAU5 com filmes de MWCNTs 75 W e 30 min não revela uma boa distinção entre diferentes concentrações, tal como é evidenciado pela figura 4.20 a) e b). Para além disso, a amplitude do sinal de impedância é inferior, mas também se verifica que a amplitude da tangente também tem valores mais reduzidos.

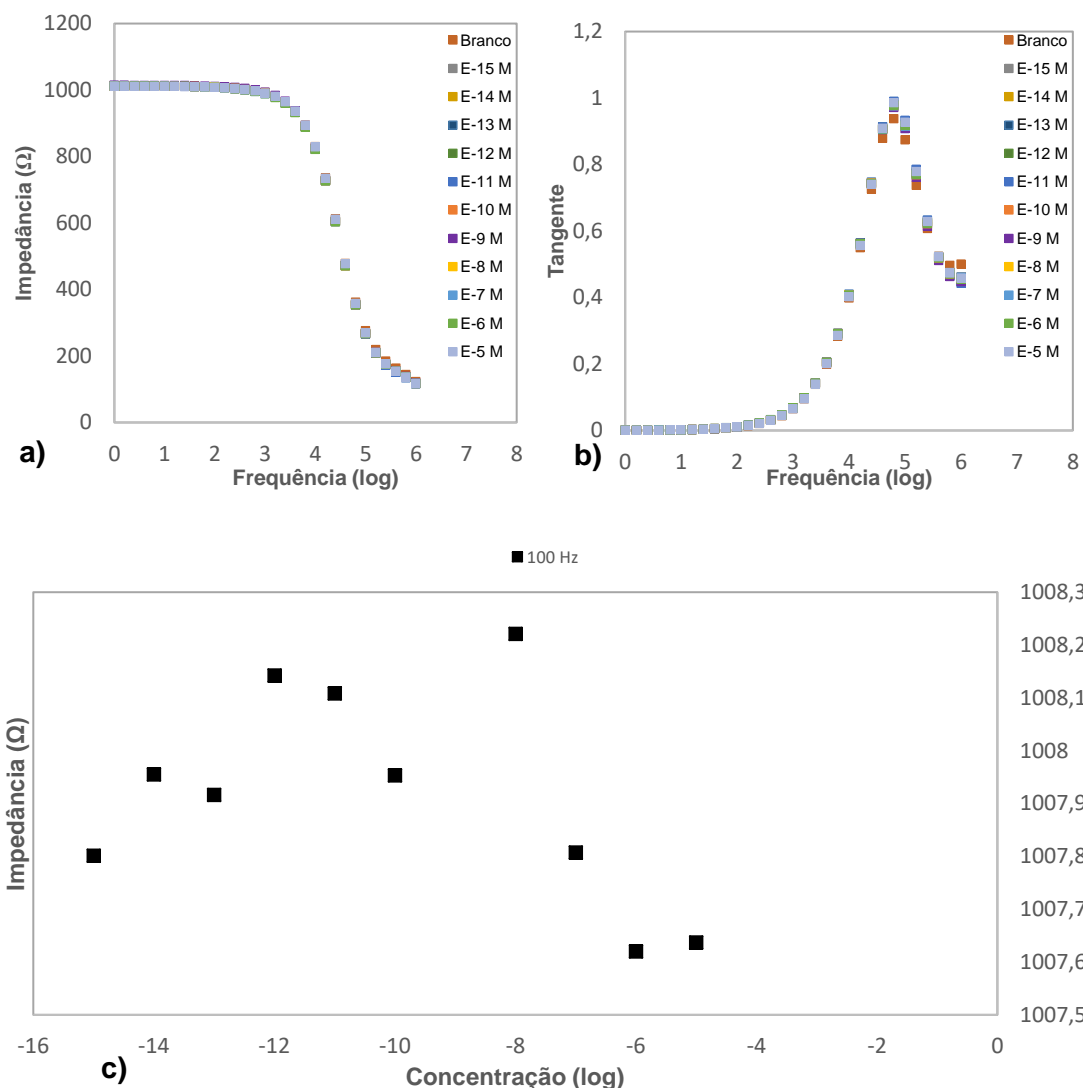


Figura 4.20: Espectros de a) Impedância e b) Tangente de Perdas em função do logaritmo da frequência e c) representação gráfica de Impedância para frequências fixas em função do logaritmo da concentração, para um sensor G-IDEAU5 com filme fino de MWCNTs (75 W e 30 min) em soluções de TCS em água Luso.

Também à semelhança dos sensores anteriores, nenhuma das frequências de trabalho produz uma boa linha de tendência. Como exemplo, apresenta-se a representação gráfica para uma frequência de 100 Hz. Não existe uma tendência definida para nenhuma frequência de trabalho, para este tipo de filme nas soluções de água Luso (figura 4.20 c)).

4.1.3.5 MWCNTs 30 W 20 min (G-IDEAU10)

Relativamente aos sensores G-IDEAU10 com filmes finos de MWCNTs de 30 W e 20 min e de acordo com a figura 4.21 a) e b), verifica-se que ocorre uma boa distinção entre diferentes concentrações, ao contrário dos filmes finos de MWCNTs em sensores G-IDEAU5. Os valores de impedância são bastante elevados mas os de tangente de perdas podiam ser mais baixos, para além de que o pico da tangente sofre deslocações ligeiras com a variação da concentração.

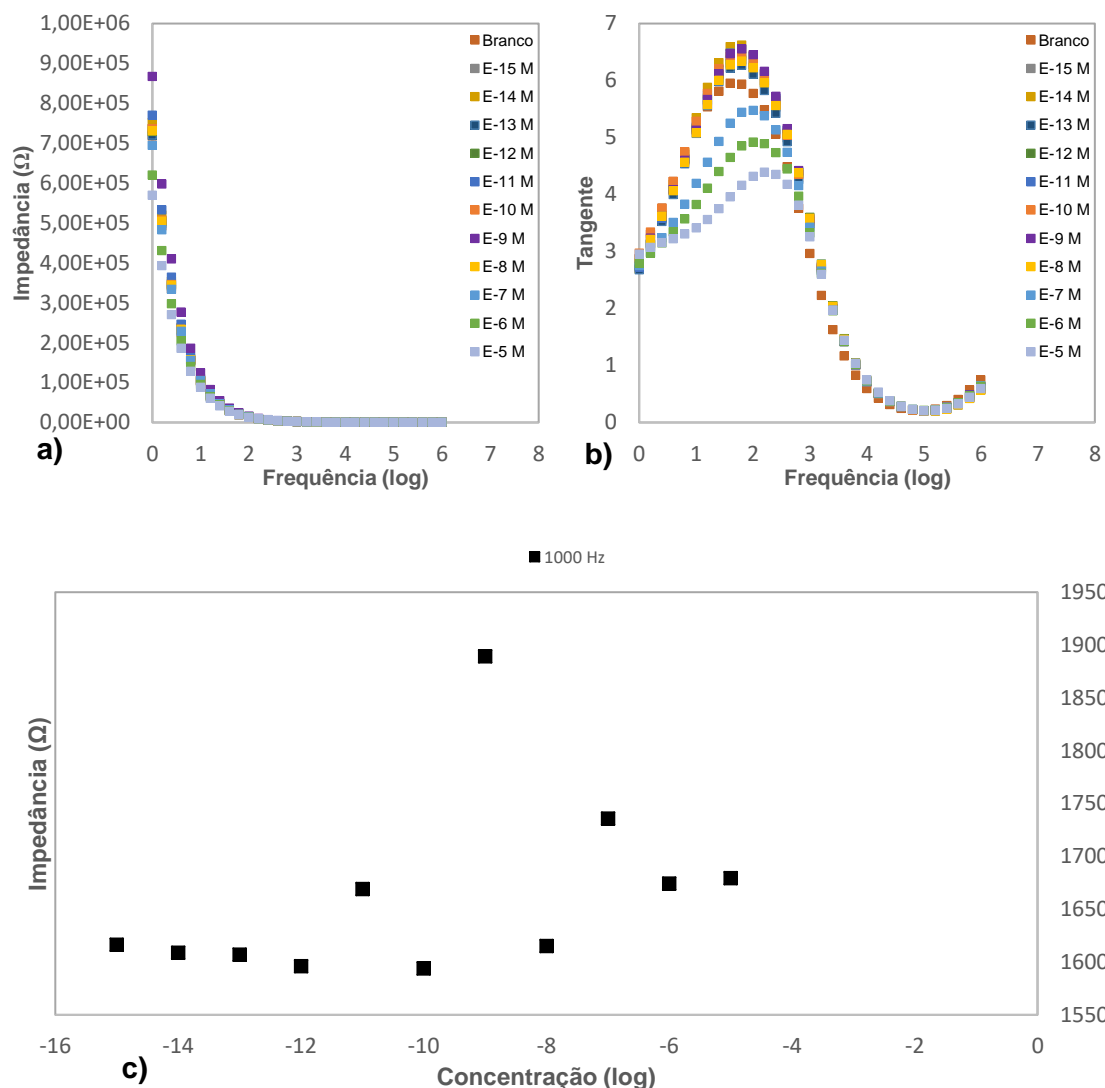


Figura 4.21: Espectros de a) Impedância e b) Tangente de Perdas em função do logaritmo da frequência e c) representação gráfica de Impedância para frequências fixas em função do logaritmo da concentração, para um sensor G-IDEAU10 com filme fino de MWCNTs (30 W e 20 min) em soluções de TCS em água Luso.

No entanto, mais uma vez nenhuma das frequências de trabalho produz uma boa linha de tendência. A título de exemplo, apresenta-se a representação gráfica para uma frequência de 1000 Hz. Não existe uma tendência definida para nenhuma frequência de trabalho, para este tipo de filme nas soluções de água Luso (figura 4.21 c)).

4.1.3.6 MWCNTs 85 W 30 min (G-IDEAU10)

Também com os sensores com filmes de MWCNTs de 85 W e 30 min são produzidos espectros onde ocorre uma melhor distinção entre diferentes concentrações do que com os filmes finos de MWCNTs em sensores G-IDEAU5, como se observa na figura 4.22 a) e b). A amplitude de tangente de perdas é inferior e o pico não é alterado com a variação de concentração.

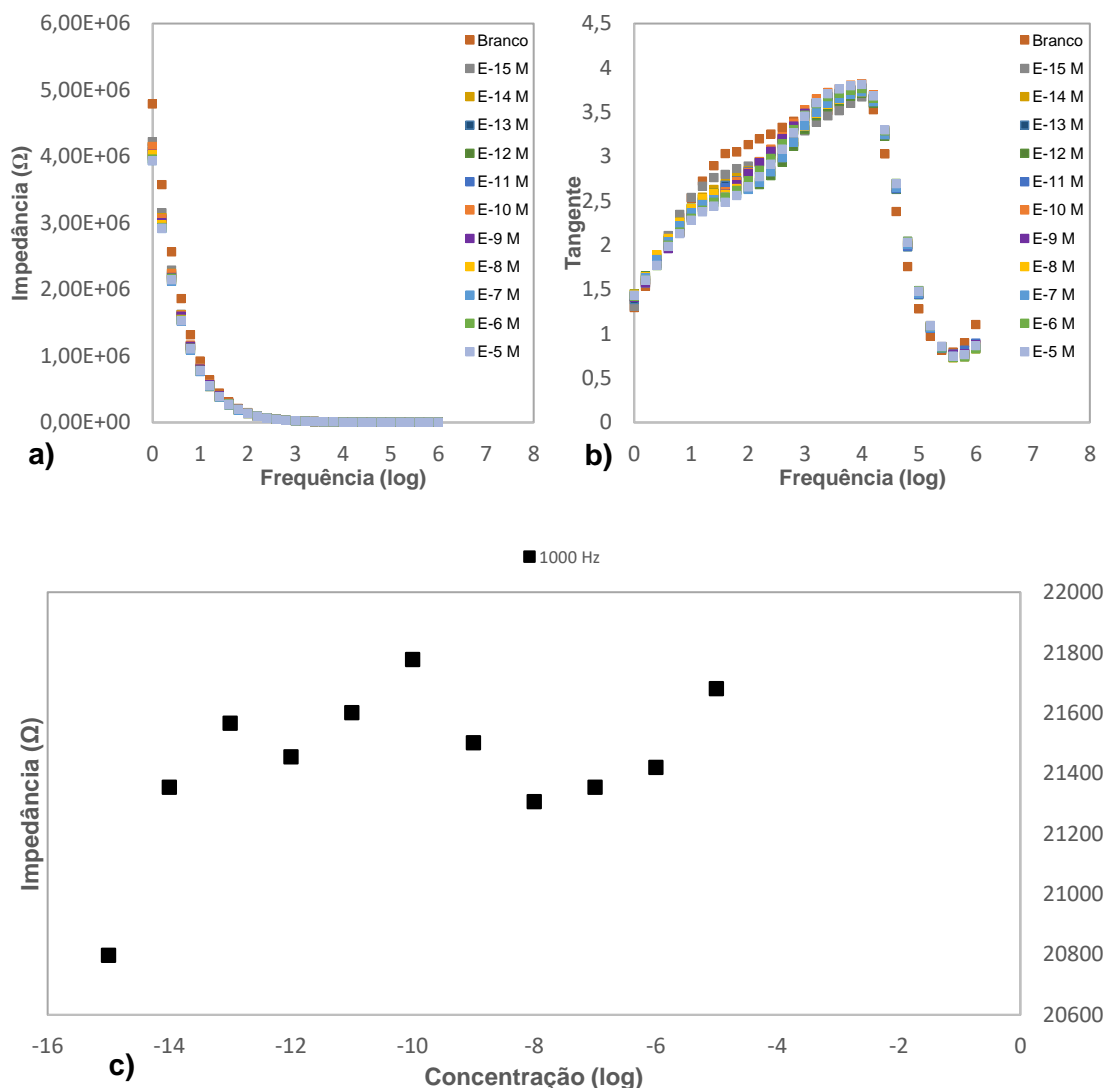


Figura 4.22: Espectros de a) Impedância e b) Tangente de Perdas em função do logaritmo da frequência e c) representação gráfica de Impedância para frequências fixas em função do logaritmo da concentração, para um sensor G-IDEAU10 com filme fino de MWCNTs (85 W e 30 min) em soluções de TCS em água Luso.

Ainda assim, nenhuma das frequências de trabalho produz uma boa linha de tendência nos gráficos de impedância com frequências fixas em função do logaritmo da concentração. A título de exemplo, apresenta-se a representação gráfica para uma frequência de 1000 Hz (figura 4.22 c)). Não existe uma tendência definida para nenhuma frequência de trabalho, para este tipo de filme nas soluções de água Luso. Conclui-se, desta forma, que os substratos com filmes finos de MWCNTs não são adequados às soluções de TCS em água Luso.

4.1.3.7 TiO₂

No caso dos substratos com filmes finos de TiO₂, observa-se uma distinção razoável entre as várias concentrações, sendo que a curva de tangente de perdas é ligeiramente alterada após a solução branca e a solução de 10⁻¹⁵ M, mas o pico é mantido com a variação da concentração (figura 4.23 a) e b)).

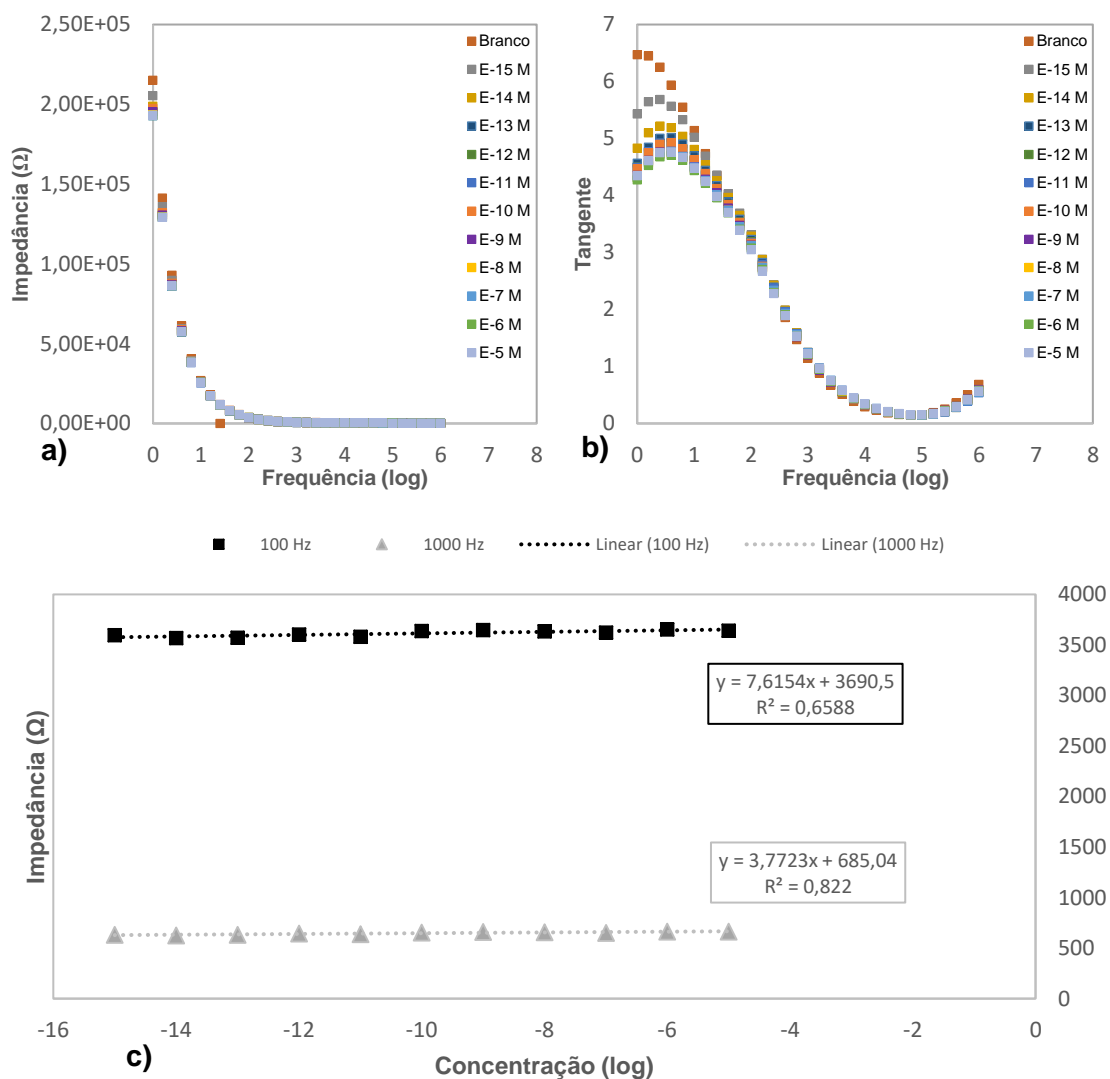


Figura 4.23: Espectros de a) Impedância e b) Tangente de Perdas em função do logaritmo da frequência e c) representação gráfica de Impedância para frequências fixas em função do logaritmo da concentração, para um sensor G-IDEAU10 com filme fino de TiO₂ em soluções de TCS em água Luso.

O resultado obtido para este tipo de sensor com a representação gráfica de impedância com frequências fixas em função do logaritmo da concentração é melhor do que com os sensores com filmes de MWCNTs, apresentando-se aqui as frequências de 100 e 1000 Hz. Pode observar-se que a melhor frequência de trabalho, para este tipo de filme e nas soluções de água Luso, é 1000 Hz, com um valor de R^2 superior a 0,8. Pode verificar-se, ainda, uma tendência crescente de impedância com o aumento da concentração (figura 4.23 c)).

4.1.3.8 PAH/OG

Finalmente, para o caso dos sensores com filmes finos de PAH/OG, não se observa uma boa distinção entre diferentes concentrações nos espectros, sendo que a amplitude do sinal de impedância é baixa, da ordem das centenas de ohm (figura 4.24 a)). Os valores de tangente de perdas são também inferiores, mas o pico da tangente é deslocado após a solução branca, como se observa na figura 4.24 b).

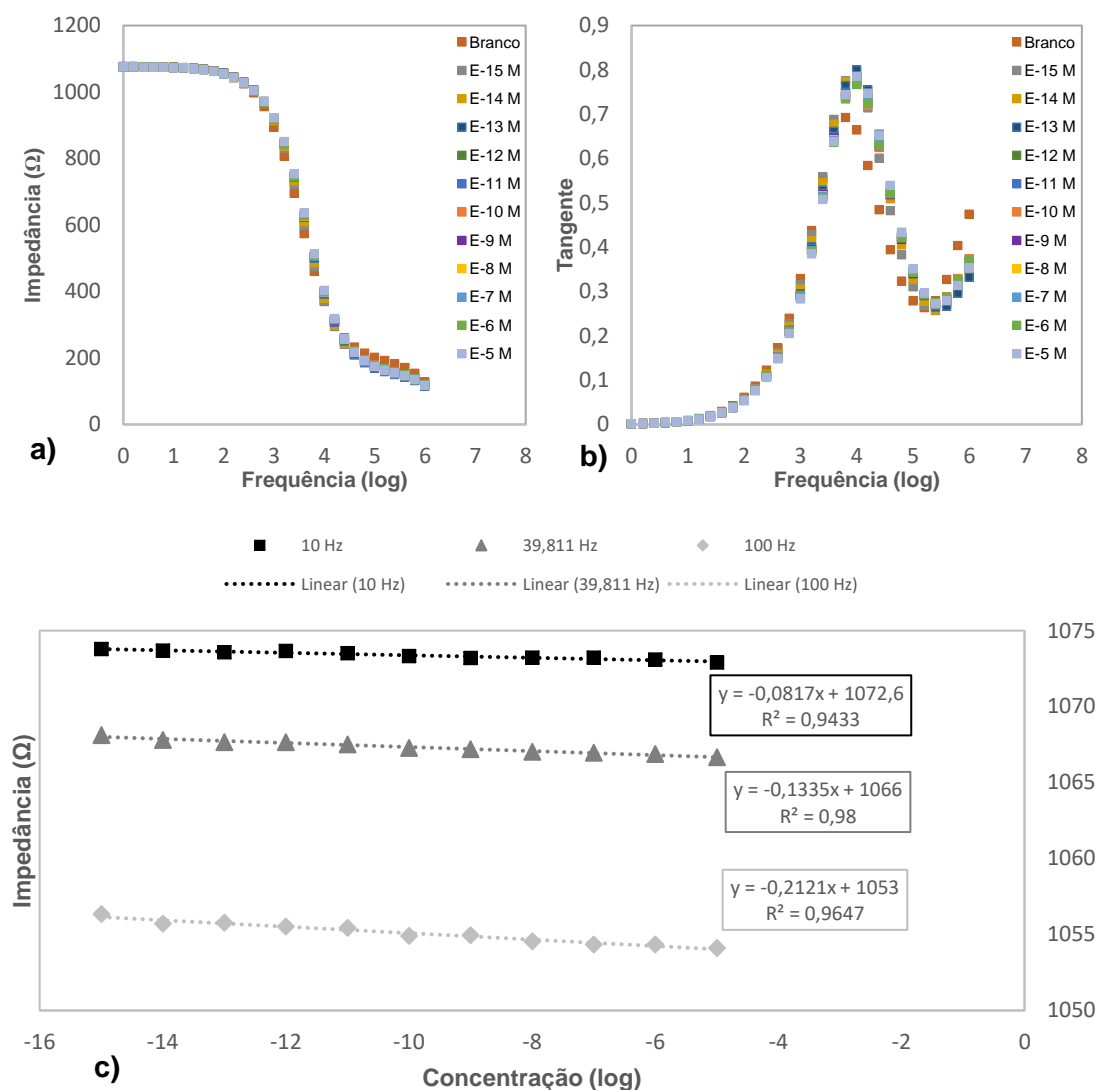


Figura 4.24: Espectros de a) Impedância e b) Tangente de Perdas em função do logaritmo da frequência e c) representação gráfica de Impedância para frequências fixas em função do logaritmo da concentração, para um sensor G-IDEAU5 com filme fino de PAH/OG em soluções de TCS em água Luso.

Ainda assim, as linhas de tendência produzidas com este tipo de filme foram muito satisfatórias, apresentando-se três das frequências aplicadas, 10 Hz, 39,811 Hz e 100 Hz. Observa-se pela figura 4.24 c) que a melhor frequência de trabalho, para este tipo de filme e nas soluções de água Luso, é 39,811 Hz, com um valor de R^2 muito próximo de 1 (0,98), sendo que utilizando tanto uma frequência de 100 Hz como de 1000 Hz também se obtém um bom valor de R^2 . Verifica-se em todas uma tendência decrescente de impedância com o aumento da concentração.

4.2 Soluções com matriz leite

Como referido no capítulo 3 – Materiais e Métodos, foram feitas soluções de TCS em dois tipos de leite: leite feito com fórmula infantil *Aptamil 1* e água da torneira (“leite”); leite feito com fórmula infantil *Aptamil 1* e água Luso (“leite com Luso”). Este subcapítulo está dividido de acordo com os dois tipos de soluções referidos, sendo que estes se dividem nos seis tipos de filmes depositados sobre os IDEs de ouro em vidro mais os dois tipos de substratos sem filme, perfazendo um total de oito classes de sensores para cada tipo de solução.

4.2.1 Leite com água da torneira

4.2.1.1 G-IDEAU5 sem filme

Relativamente às soluções de TCS em leite, no caso dos sensores G-IDEAU5 sem filme, é possível verificar através da figura 4.25 a) e b) que não ocorre uma boa distinção entre pontos de diferentes concentrações, além de que os valores de impedância são da ordem das centenas de ohm. Também se observa que as curvas de impedância e de tangente de perdas são semelhantes às produzidas com as soluções de TCS em matriz água. Para além disso, neste caso, o pico de tangente de perdas não se altera com a variação da concentração.

Para a representação gráfica de impedância com frequências fixas em função do logaritmo da concentração, apresentam-se as frequências de 10 e 100 Hz, que produziram o melhor resultado. Pode observar-se pela figura 4.25 c) que a melhor frequência de trabalho é 10 Hz, para este tipo de sensor e nas soluções de leite, com um valor de R^2 superior a 0,8, mas possuem ambas um declive muito reduzido, inferior a 0,1. Verifica-se uma tendência crescente de impedância com o aumento da concentração.

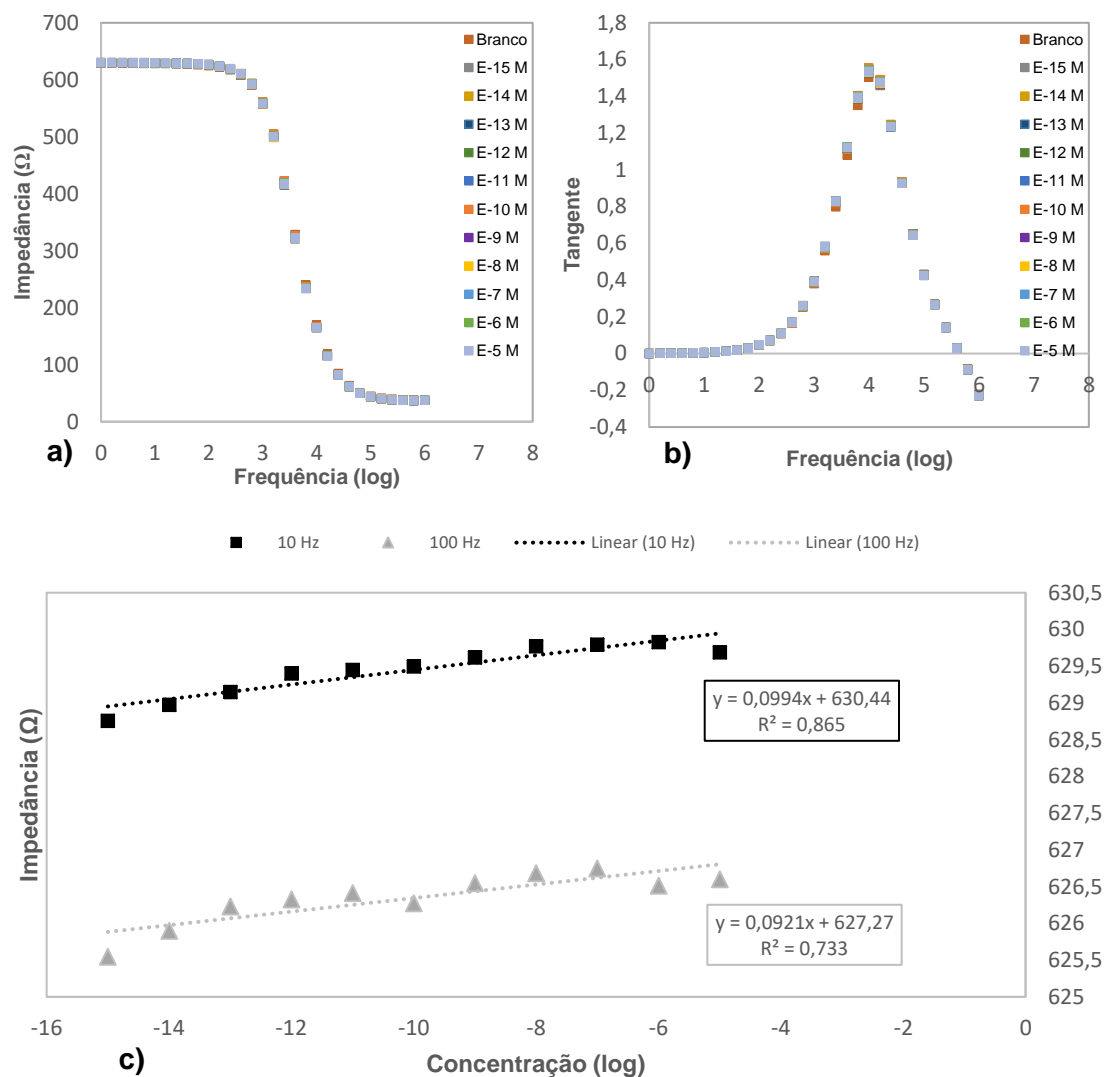


Figura 4.25: Espectros de a) Impedância e b) Tangente de Perdas em função do logaritmo da frequência e c) representação gráfica de Impedância para frequências fixas em função do logaritmo da concentração, para um sensor G-IDEAU5 sem filme em soluções de TCS em leite.

4.2.1.2 G-IDEAU10 sem filme

Contrariamente, com os sensores G-IDEAU10 sem filme, pode observar-se na figura 4.26 a) que os valores de impedância são da ordem das centenas de milhar de ohm, à semelhança do que acontece para a maior parte dos substratos em estudo, e ocorre uma melhor distinção entre as várias concentrações do que nos sensores G-IDEAU5 sem filme. Esta distinção é mais visível no espectro de tangente de perdas, mas os valores são muito elevados e o pico é deslocado ao variar a concentração das soluções de TCS (4.26 b)).

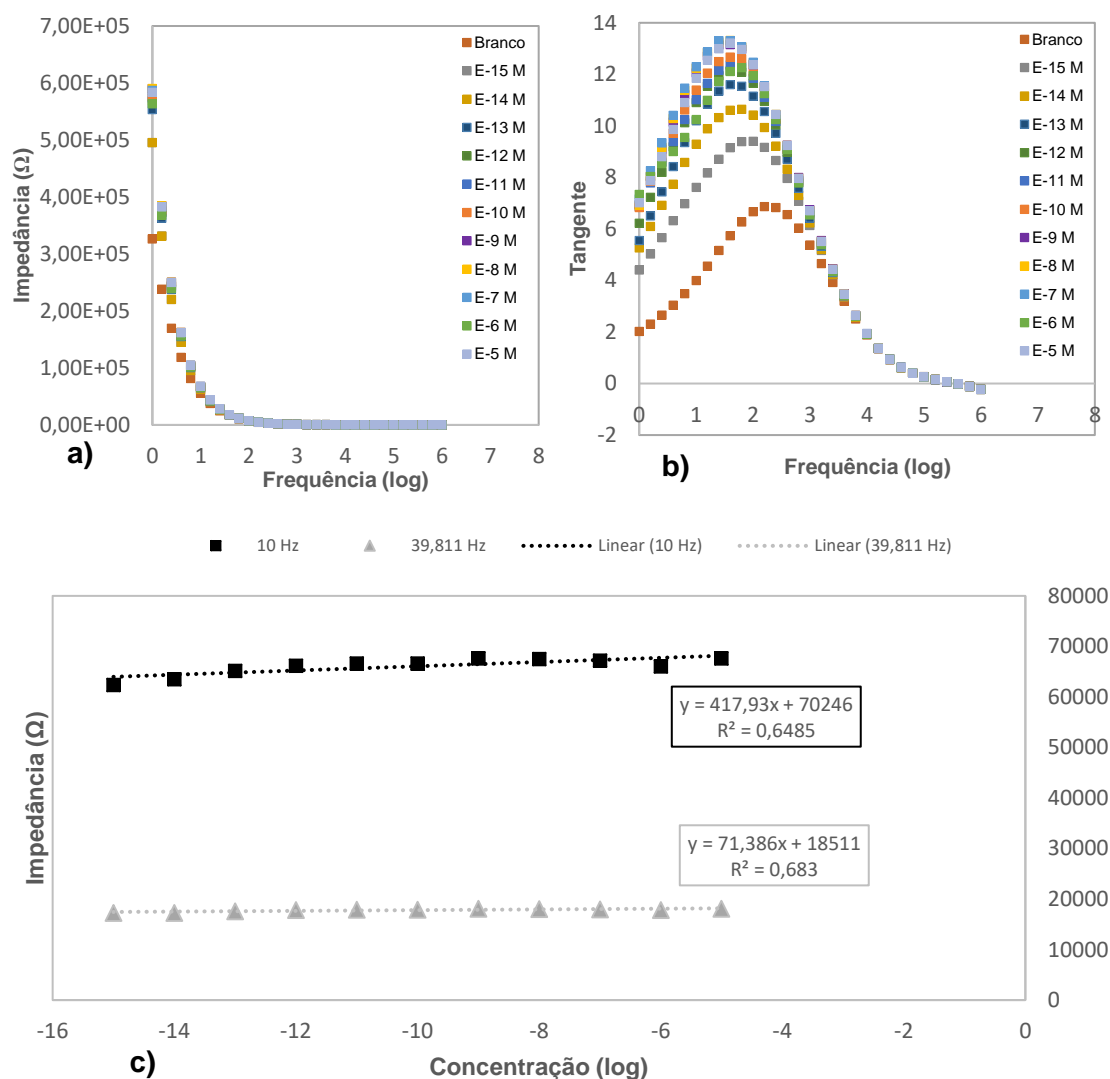


Figura 4.26: Espectros de a) Impedância e b) Tangente de Perdas em função do logaritmo da frequência e c) representação gráfica de Impedância para frequências fixas em função do logaritmo da concentração, para um sensor G-IDEAU10 sem filme em soluções de TCS em leite.

Por outro lado, o resultado obtido com o gráfico de impedância com frequências fixas em função do logaritmo da concentração é menos satisfatório do que com os sensores G-IDEAU5, apresentando-se aqui as frequências de 10 e 39,811 Hz. Observa-se que, para este sensor nas soluções de leite, a melhor frequência de trabalho é 39,811 Hz, embora o valor de R^2 não seja muito elevado (0,683). Verifica-se uma tendência crescente dos valores de impedância com o aumento da concentração (figura 4.26 c)).

4.2.1.3 MWCNTs 25 W 20 min (G-IDEAU5)

Para o caso dos sensores G-IDEAU5 com filmes finos de MWCNTs de 25 W e 20 min, verifica-se que os valores de impedância são elevados e que ocorre uma melhor distinção entre concentrações neste espectro, relativamente aos sensores sem filme, tal como se observa na figura 4.27 a). No espectro de tangente de perdas, a distinção é razoável, o pico não é alterado e os valores não são muito elevados, o que sugere um bom resultado (figura 4.27 b)).

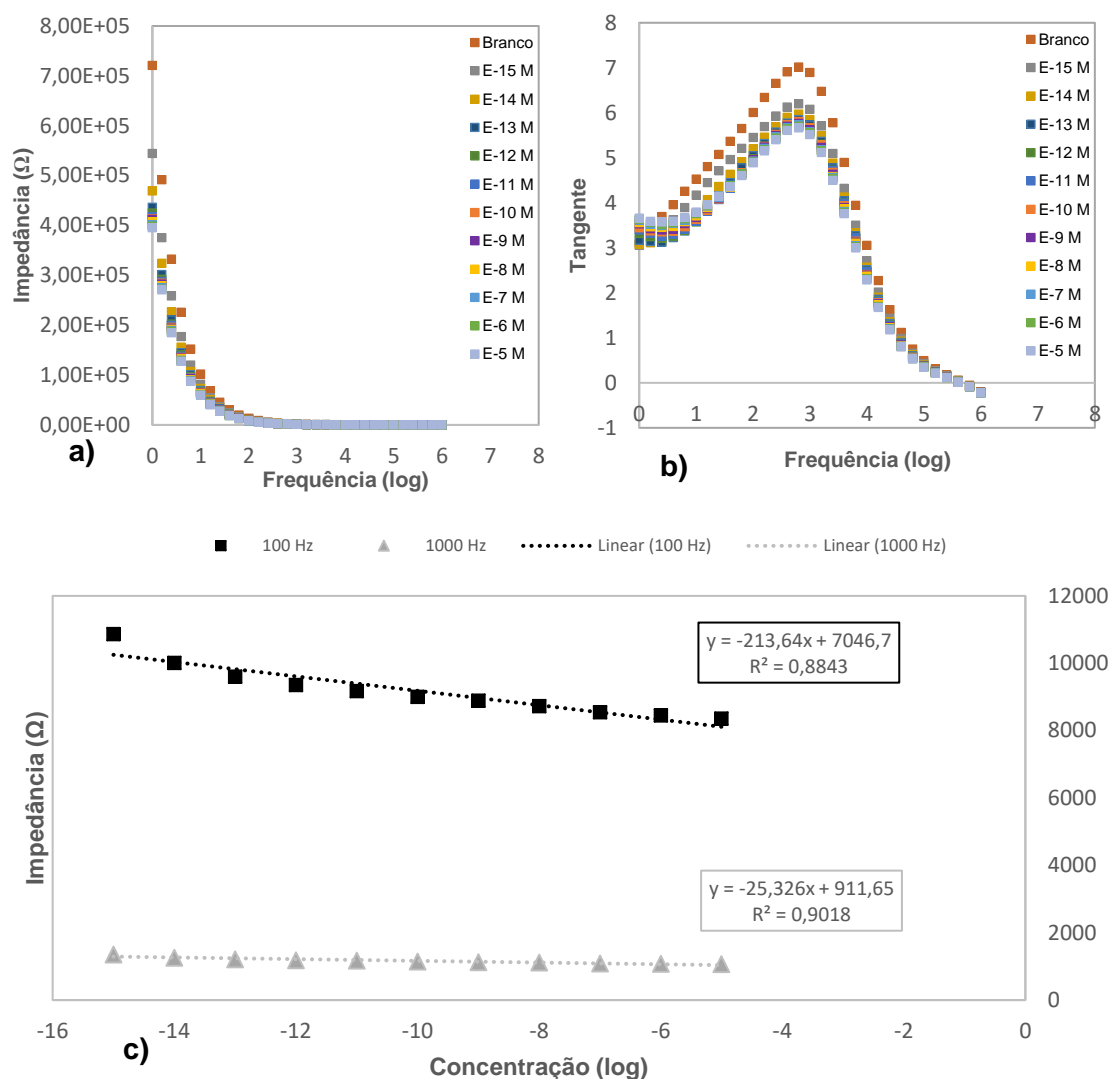


Figura 4.27: Espectros de a) Impedância e b) Tangente de Perdas em função do logaritmo da frequência e c) representação gráfica de Impedância para frequências fixas em função do logaritmo da concentração, para um sensor G-IDEAU5 com filme fino de MWCNTs (25 W e 20 min) em soluções de TCS em leite.

O gráfico de impedância com frequências fixas em função do logaritmo da concentração produz um bom resultado, e apresentam-se as frequências de 100 Hz e 1000 Hz na figura 4.27 c). Pode observar-se que a melhor frequência de trabalho é 1000 Hz, para este tipo de filme nas soluções de leite, com um valor de R^2 acima de 0,9, sendo que a frequência de 100 Hz também produz um bom resultado, com um valor de R^2 de 0,8843 e um declive de -213,64. Verifica-se uma tendência decrescente de impedância com o aumento da concentração.

4.2.1.4 MWCNTs 75 W 30 min (G-IDEAU5)

No caso dos sensores G-IDEAU5 com MWCNTs de 75 W e 30 min, pode verificar-se pela análise da figura 4.28 a) e b) que os valores de impedância são da ordem das centenas de ohm e que não ocorre uma boa distinção entre concentrações diferentes. Os valores de tangente de perdas são também inferiores e o pico não é alterado, mas a distinção entre os pontos é quase nula, o que indica que o resultado será pior do que com os filmes produzidos com 25 W e 20 min.

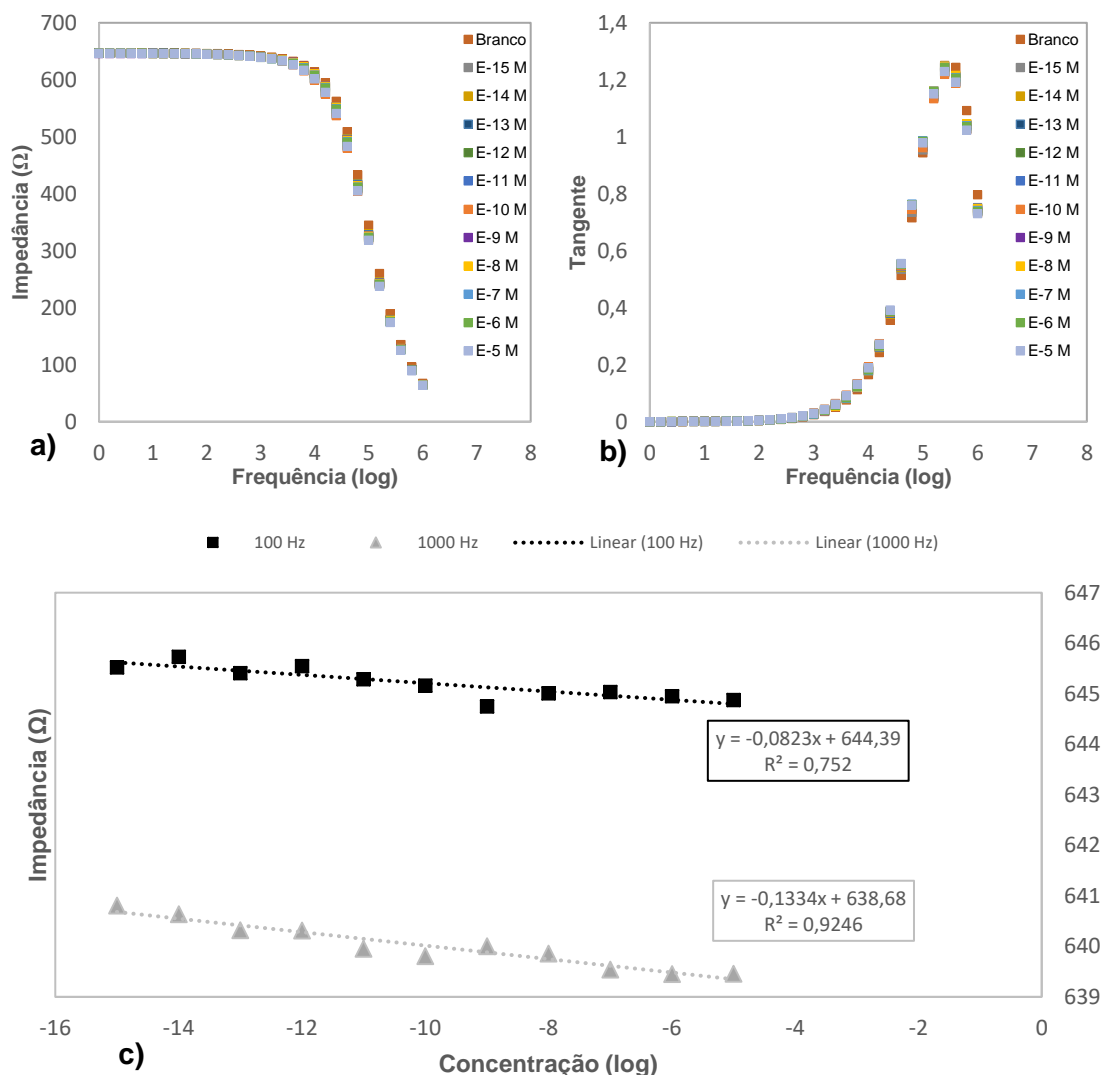


Figura 4.28: Espectros de a) Impedância e b) Tangente de Perdas em função do logaritmo da frequência e c) representação gráfica de Impedância para frequências fixas em função do logaritmo da concentração, para um sensor G-IDEAU5 com filme fino de MWCNTs (75 W e 30 min) em soluções de TCS em leite.

A representação gráfica de impedância a frequências fixas em função do logaritmo da concentração mostra resultados satisfatório, sendo apresentadas as frequências de 100 Hz e 1000 Hz na figura 4.28 c). Pode observar-se que a melhor frequência de trabalho, para este tipo de filme nas soluções de leite, é 1000 Hz, com um valor de R^2 superior a 0,9, embora com um declive muito baixo. Verifica-se uma tendência decrescente de impedância com o aumento da concentração.

4.2.1.5 MWCNTs 30 W 20 min (G-IDEAU10)

Nos espectros obtidos para os substratos com MWCNTs de 30 W e 20 min, pode observar-se uma distinção razoável dos pontos de diferentes concentrações, e um espaçamento bastante grande no espectro de tangente de perdas (figura 4.29 a) e b)). Apesar disso, neste, o pico é deslocado com a variação da concentração a partir da solução de 10^{-14} M.

Para a representação gráfica de impedância com frequências fixas em função do logaritmo da concentração, são apresentadas as frequências de 10 e 1000 Hz na figura 4.29 c₁). Com este tipo de filme, para uma frequência de trabalho de 10 Hz, ocorre uma tendência crescente de impedância com o aumento da concentração, e, para uma frequência de trabalho de 1000 Hz, ocorre uma tendência decrescente. No entanto, adicionando a solução “branca”, representada no gráfico da figura 4.29 c₂) como uma concentração de 10^{-17} M, verifica-se que a tendência é decrescente na realidade, observando-se inclusive um valor de R^2 superior quando aplicada a frequência de 1000 Hz. Esta alteração de tendência pode ser observada pelo espectro de tangente de perdas, na figura 4.29 b).

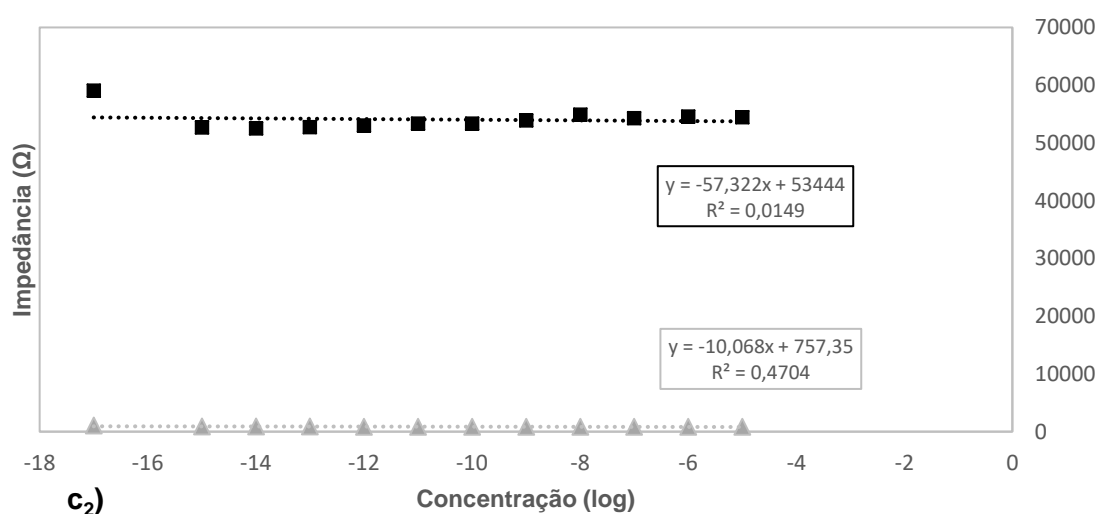
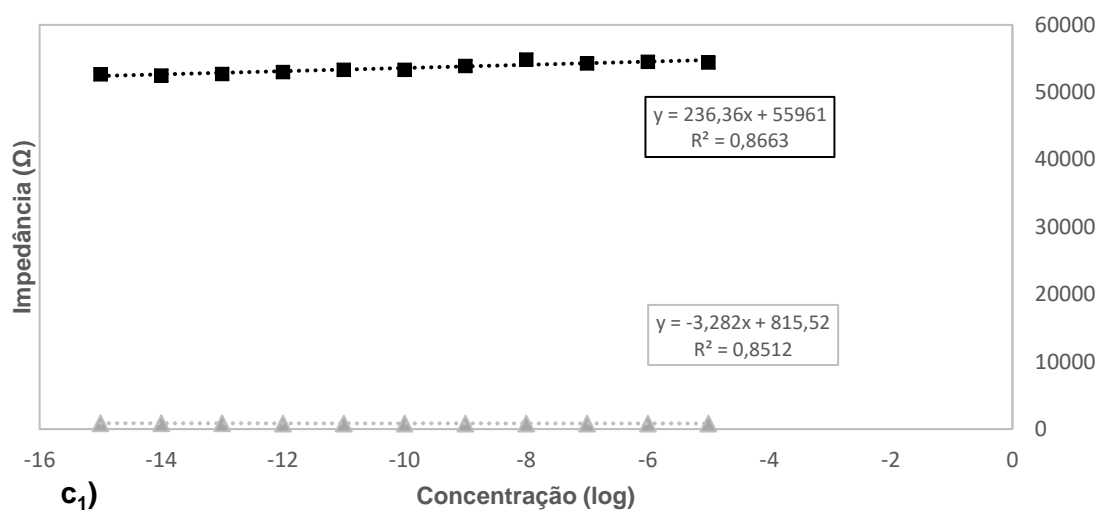
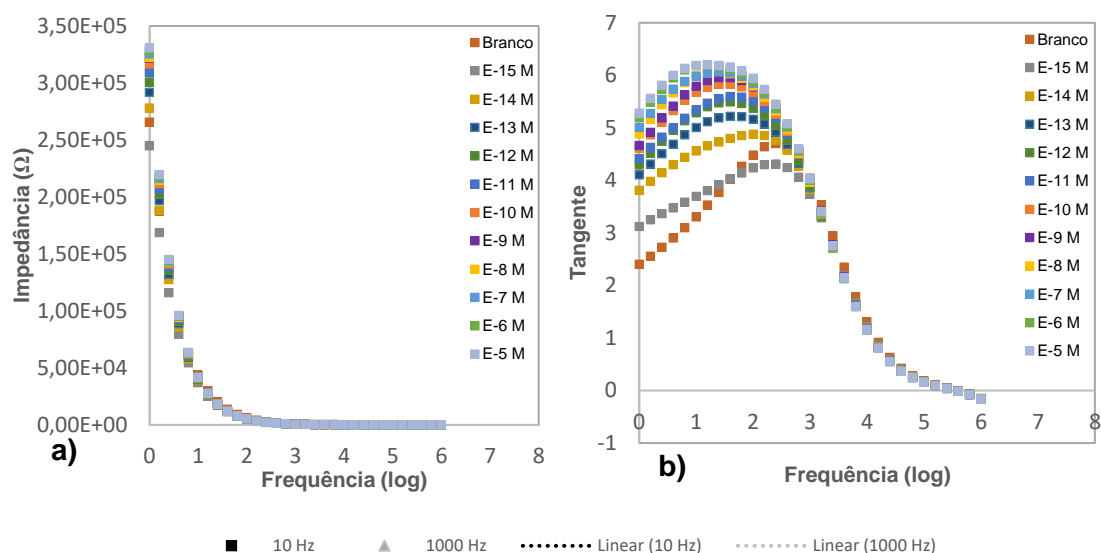


Figura 4.29: Espectros de a) Impedância e b) Tangente de Perdas em função do logaritmo da frequência; c₁) Impedância para frequências fixas em função do logaritmo da concentração entre 10^{-15} M e 10^{-5} M; c₂) Impedância para frequências fixas em função do logaritmo da concentração entre o “branco (representado como 10^{-17} M)” e 10^{-5} M. Para um sensor G-IDEAU10 com filme fino de MWCNTs (30 W e 20 min) em soluções de TCS em leite.

4.2.1.6 MWCNTs 85 W 30 min (G-IDEAU10)

À semelhança dos sensores anteriores, também se observa pela figura 4.30 a) e b) uma distinção razoável dos pontos de diferentes concentrações no espectro de tangente de perdas, embora não haja deslocamentos significativos do pico de tangente com a variação da concentração.

Para a representação gráfica de impedância com frequências fixas em função do logaritmo da concentração, apresentam-se as frequências de 10 Hz e 100 Hz. Pode observar-se que a melhor frequência de trabalho é 10 Hz, para este tipo de filme e nas soluções de leite, com um valor de R^2 superior a 0,9. Verifica-se uma tendência decrescente de impedância com o aumento da concentração (figura 4.30 c₁) e c₂)).

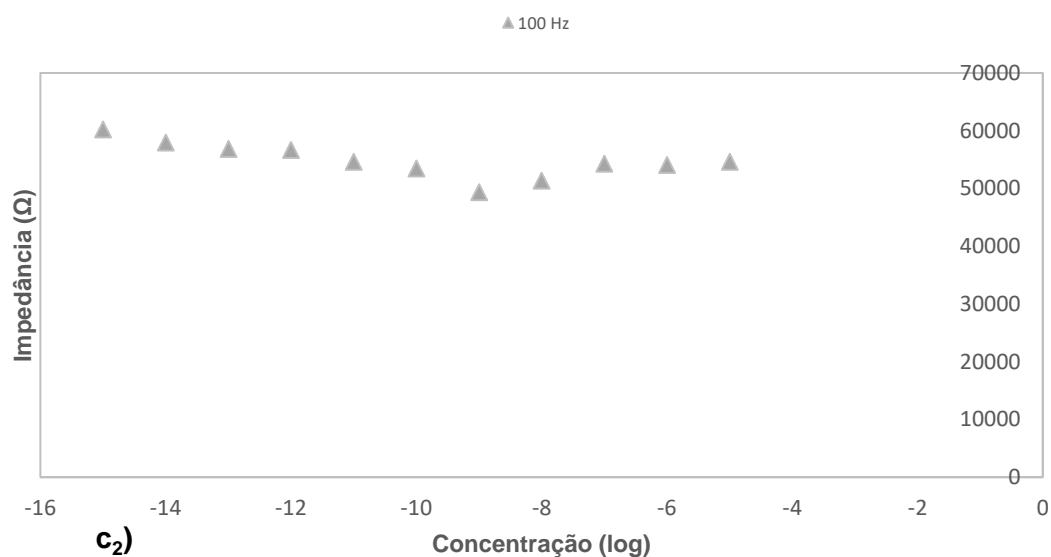
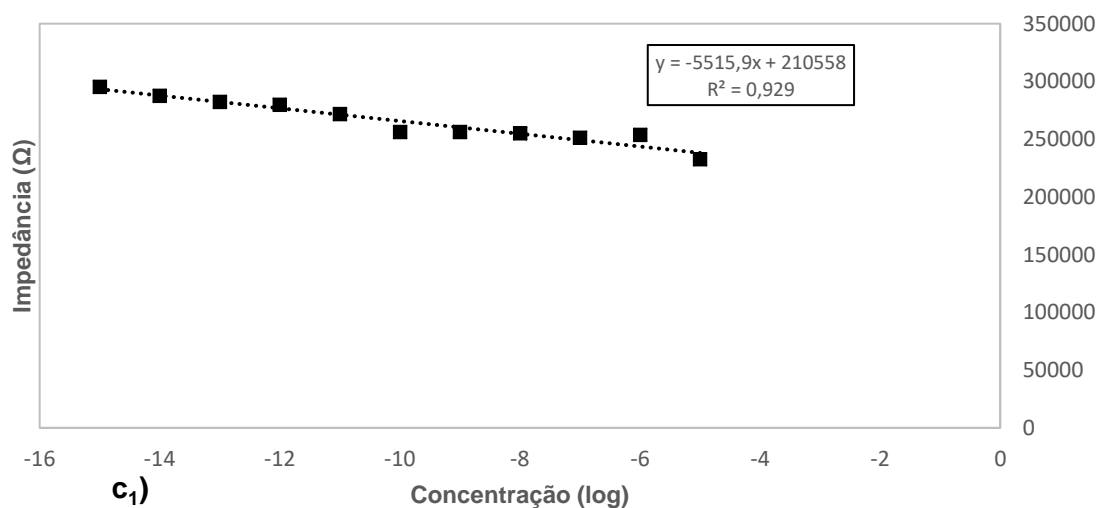
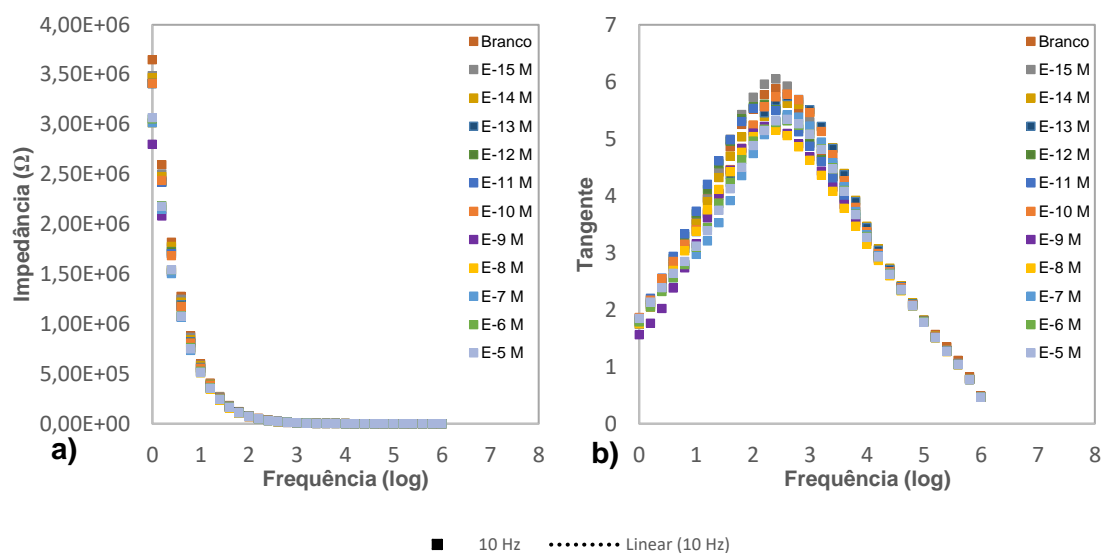


Figura 4.30: Espectros de a) Impedância e b) Tangente de Perdas em função do logaritmo da frequência e c₁) e c₂) representação gráfica de Impedância para frequências fixas em função do logaritmo da concentração, para um sensor G-IDEAU10 com filme fino de MWCNTs (85 W e 30 min) em soluções de TCS em leite.

4.2.1.7 TiO₂

Relativamente aos substratos com filmes finos de TiO₂, não se observa uma boa distinção entre pontos de diferentes concentrações nos espectros produzidos (figura 4.31 a) e b)). Ainda assim, o pico de tangente de perdas não se altera com a variação da concentração, mas os valores desta característica são muito elevados.

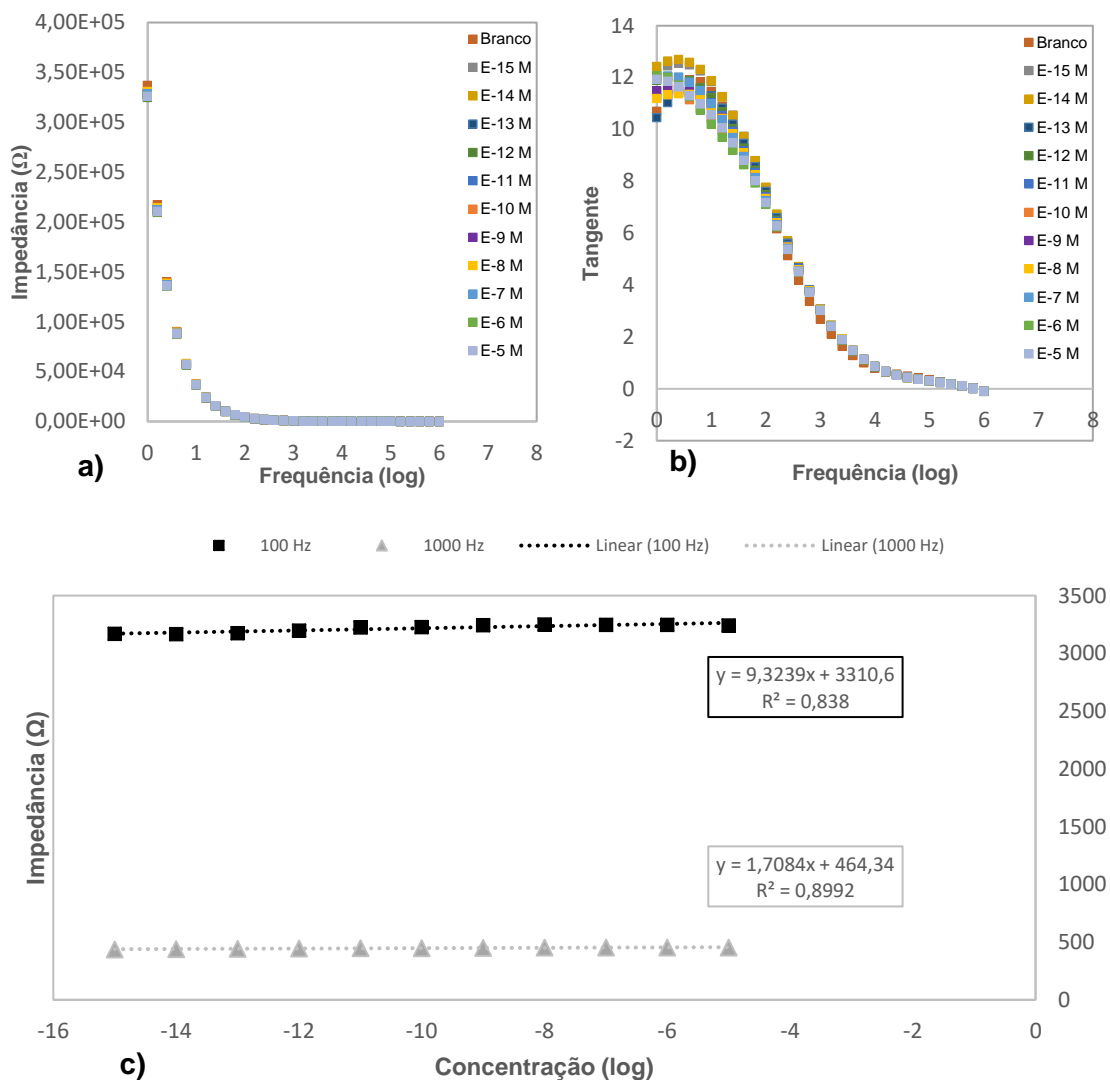


Figura 4.31: Espectros de a) Impedância e b) Tangente de Perdas em função do logaritmo da frequência e c) representação gráfica de Impedância para frequências fixas em função do logaritmo da concentração, para um sensor G-IDEAU10 com filme fino de TiO₂ em soluções de TCS em leite.

De qualquer modo, o resultado obtido ao fazer a representação gráfica de impedância com frequências fixas em função do logaritmo da concentração é satisfatório, apresentando-se aqui as frequências de 100 Hz e 1000 Hz na figura 4.31 c). Observa-se que a melhor frequência de trabalho é 1000 Hz, para este tipo de filme nas soluções de leite, com um valor de R^2 superior a 0,8. Verifica-se uma tendência crescente de impedância com o aumento da concentração.

4.2.1.8 PAH/OG

Finalmente, no caso dos sensores com filmes finos de PAH/OG, é possível observar uma boa distinção entre as várias concentrações no espectro de tangente de perdas, e o pico desta não é alterado ao variar a concentração das soluções (figura 4.32 a) e b)).

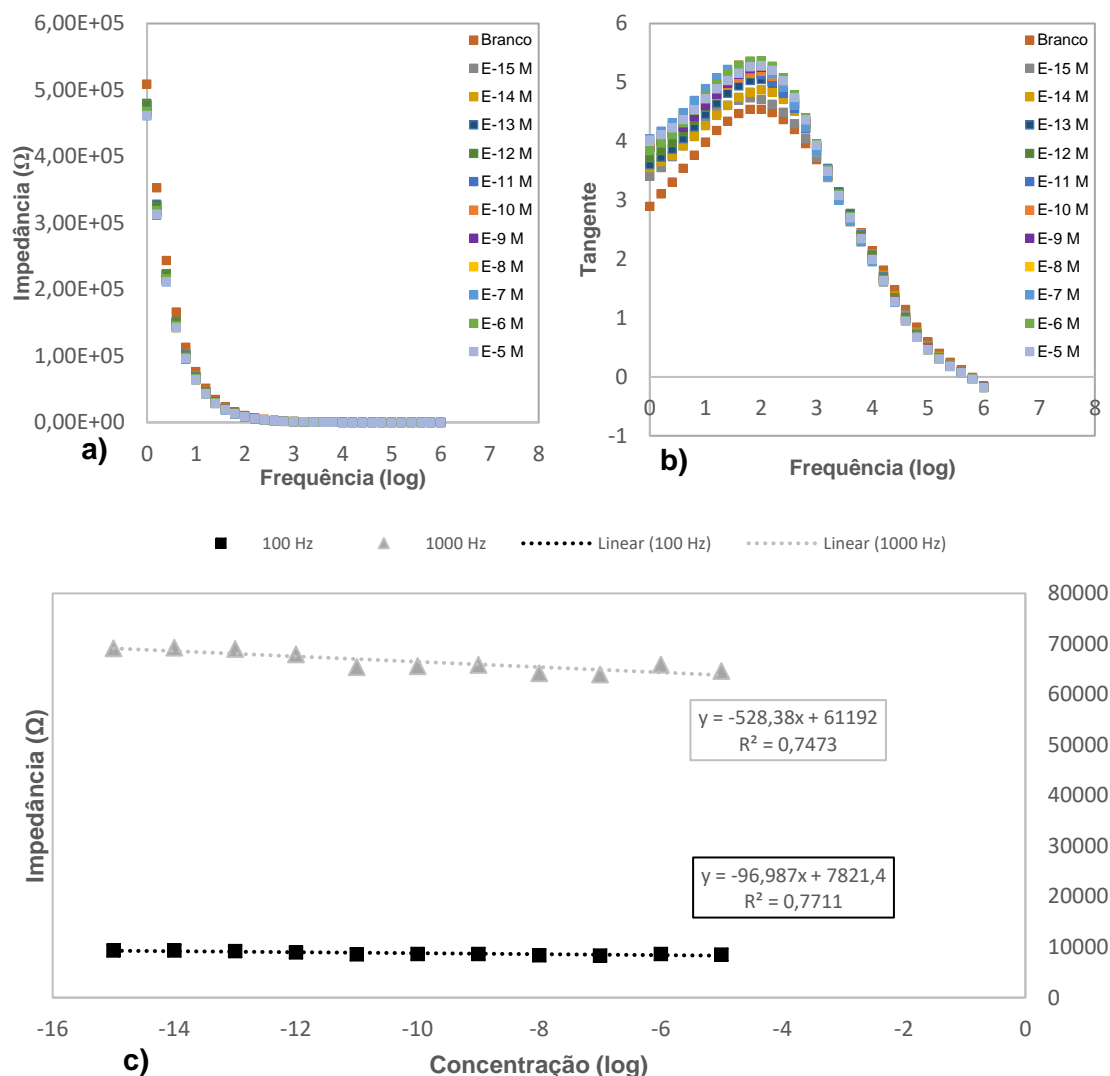


Figura 4.32: Espectros de a) Impedância e b) Tangente de Perdas em função do logaritmo da frequência e c) representação gráfica de Impedância para frequências fixas em função do logaritmo da concentração, para um sensor G-IDEAU5 com filme fino de PAH/OG em soluções de TCS em leite.

O resultado obtido com a representação gráfica de impedância com frequências fixas em função do logaritmo da concentração foi razoável, apresentando-se as frequências de 100 Hz e 1000 Hz. Observa-se que a melhor frequência de trabalho, para este tipo de filme nas soluções de leite, é 100 Hz. Verifica-se uma tendência decrescente de impedância com o aumento da concentração (figura 4.32 c)).

4.2.2 Leite com água Luso

4.2.2.1 G-IDEAU5 sem filme

Relativamente às soluções de TCS em leite com Luso, para o caso dos sensores G-IDEAU5 sem filme observa-se na figura 4.33 a) e b) que os valores de impedância são da ordem dos 100 Ω e que não há distinção visível entre pontos de diferentes concentrações tanto no espectro de impedância como no de tangente de perdas. Ainda assim, a amplitude desta é reduzida e o pico não é alterado.

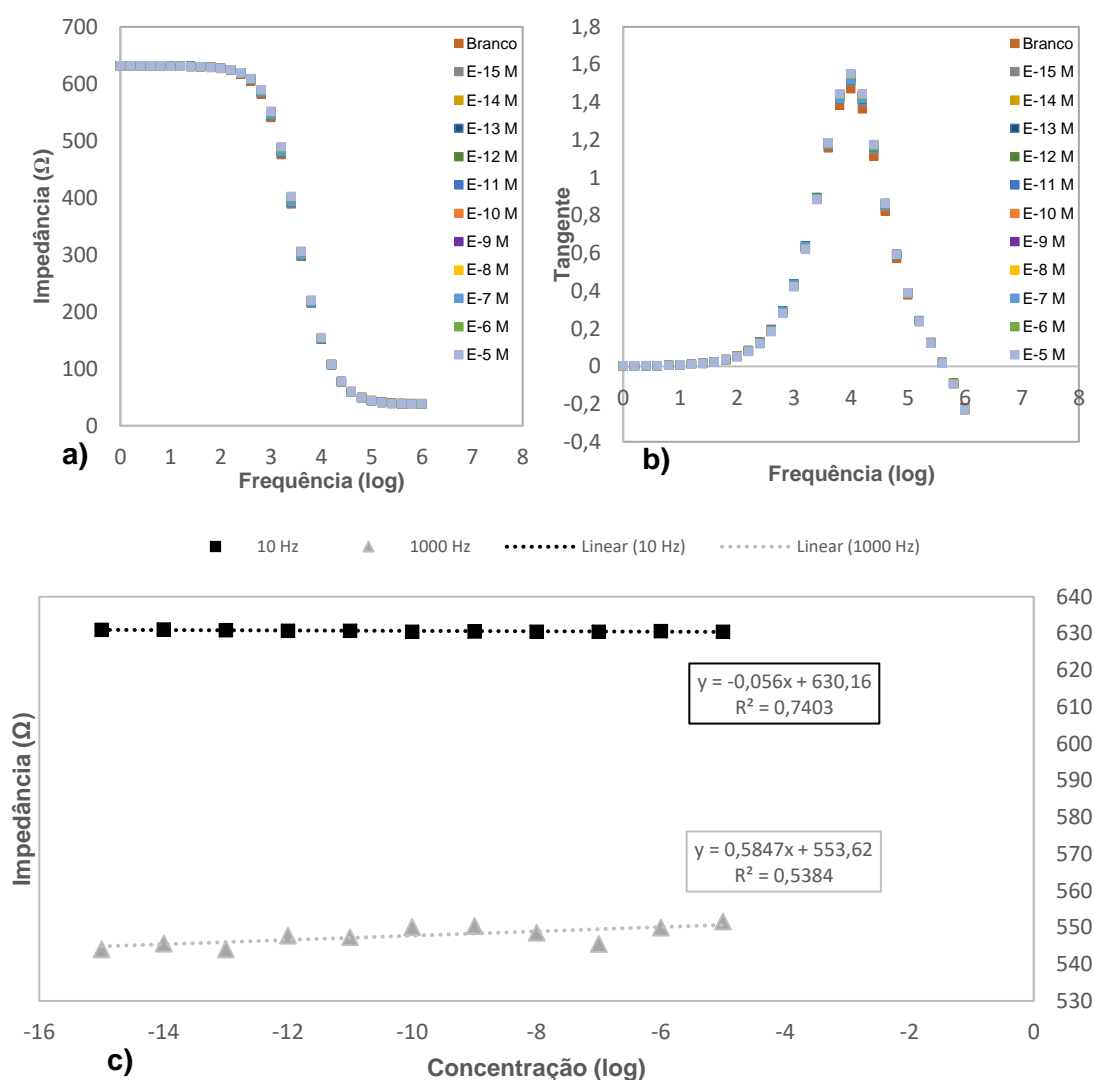


Figura 4.33: Espectros de a) Impedância e b) Tangente de Perdas em função do logaritmo da frequência e c) representação gráfica de Impedância para frequências fixas em função do logaritmo da concentração, para um sensor G-IDEAU5 sem filme em soluções de TCS em leite com Luso.

Ao realizar a representação gráfica de impedância com frequências fixas em função do logaritmo da concentração não se obtém um bom resultado, apresentando-se as frequências de 10 Hz e 100 Hz na figura 4.33 c). Não existe uma tendência bem definida com nenhuma frequência de trabalho, uma vez que, para 10 Hz, ocorre uma tendência decrescente mas com um declive muito baixo, e, para 1000 Hz, ocorre uma tendência crescente mas com um valor baixo de R^2 .

4.2.2.2 G-IDEAU10 sem filme

Contrariamente, no caso dos sensores G-IDEAU10 sem filme verifica-se uma distinção razoável entre as diferentes concentrações, mais nítida do que nos sensores G-IDEAU5 sem filme, tal como se pode observar na figura 4.34 a) e b). No entanto, os valores de tangente de perdas são muito elevados, o que não sugere um bom resultado.

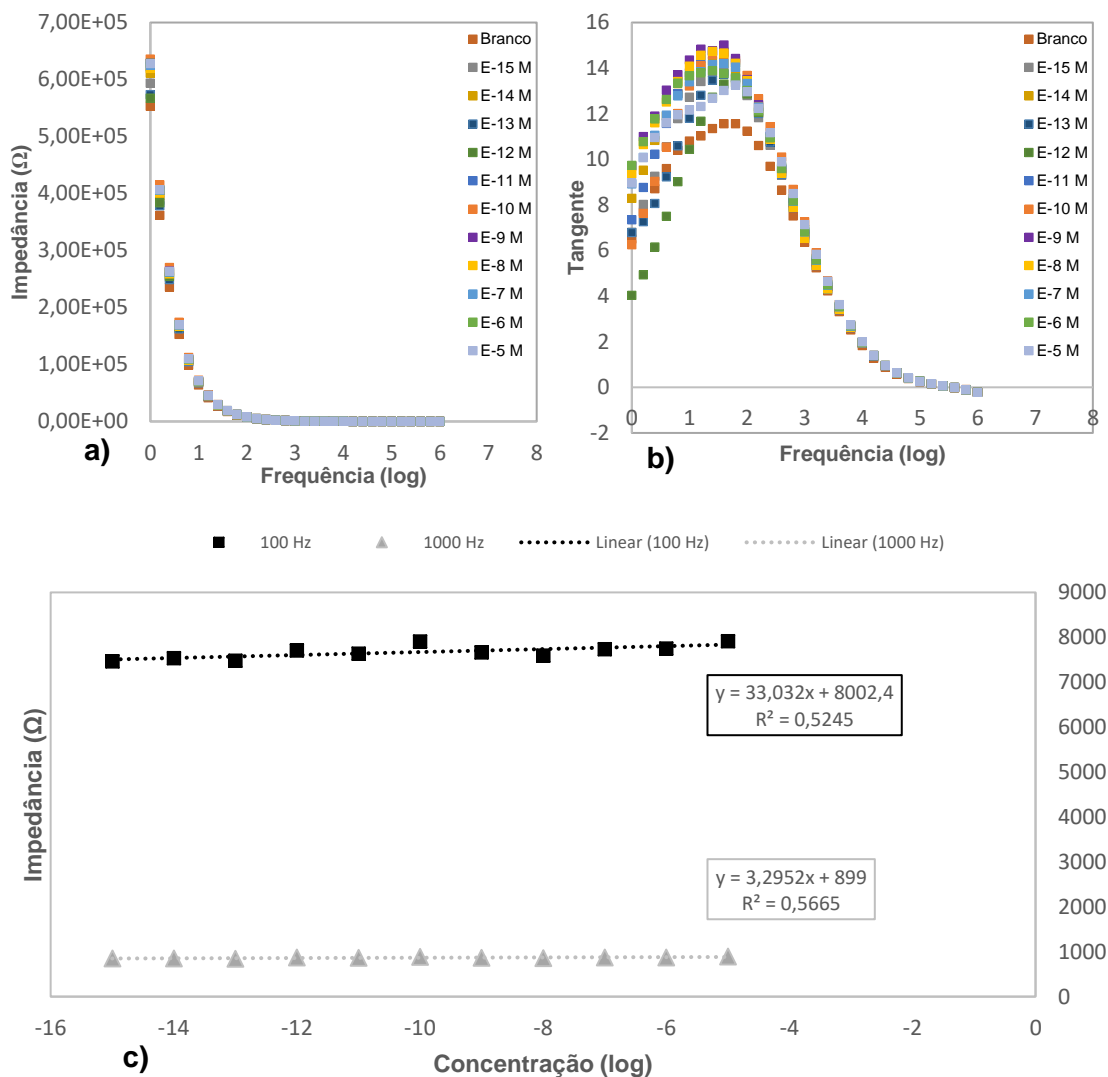


Figura 4.34: Espectros de a) Impedância e b) Tangente de Perdas em função do logaritmo da frequência e c) representação gráfica de Impedância para frequências fixas em função do logaritmo da concentração, para um sensor G-IDEAU10 sem filme em soluções de TCS em leite com Luso.

Ao realizar a representação gráfica de impedância com frequências fixas em função do logaritmo da concentração, nenhuma das frequências de trabalho produziu uma boa linha de tendência. Apresentam-se as representações gráficas para as frequências de 100 Hz e 1000 Hz. Existe uma tendência crescente mal definida, em ambas as frequências de trabalho, para os valores de impedância com o aumento da concentração (figura 4.34 c)).

4.2.2.3 MWCNTs 25 W 20 min (G-IDEAU5)

Para os substratos G-IDEAU5 com filmes finos de MWCNTs de 25 W e 20 min, não ocorre uma distinção visível entre concentrações diferentes nos espectros produzidos (figura 4.35 a e b)). Além disso, a amplitude de impedância, e consequentemente da tangente de perdas, é inferior ao que ocorre com a maioria dos substratos. O pico de tangente de perdas não é deslocado.

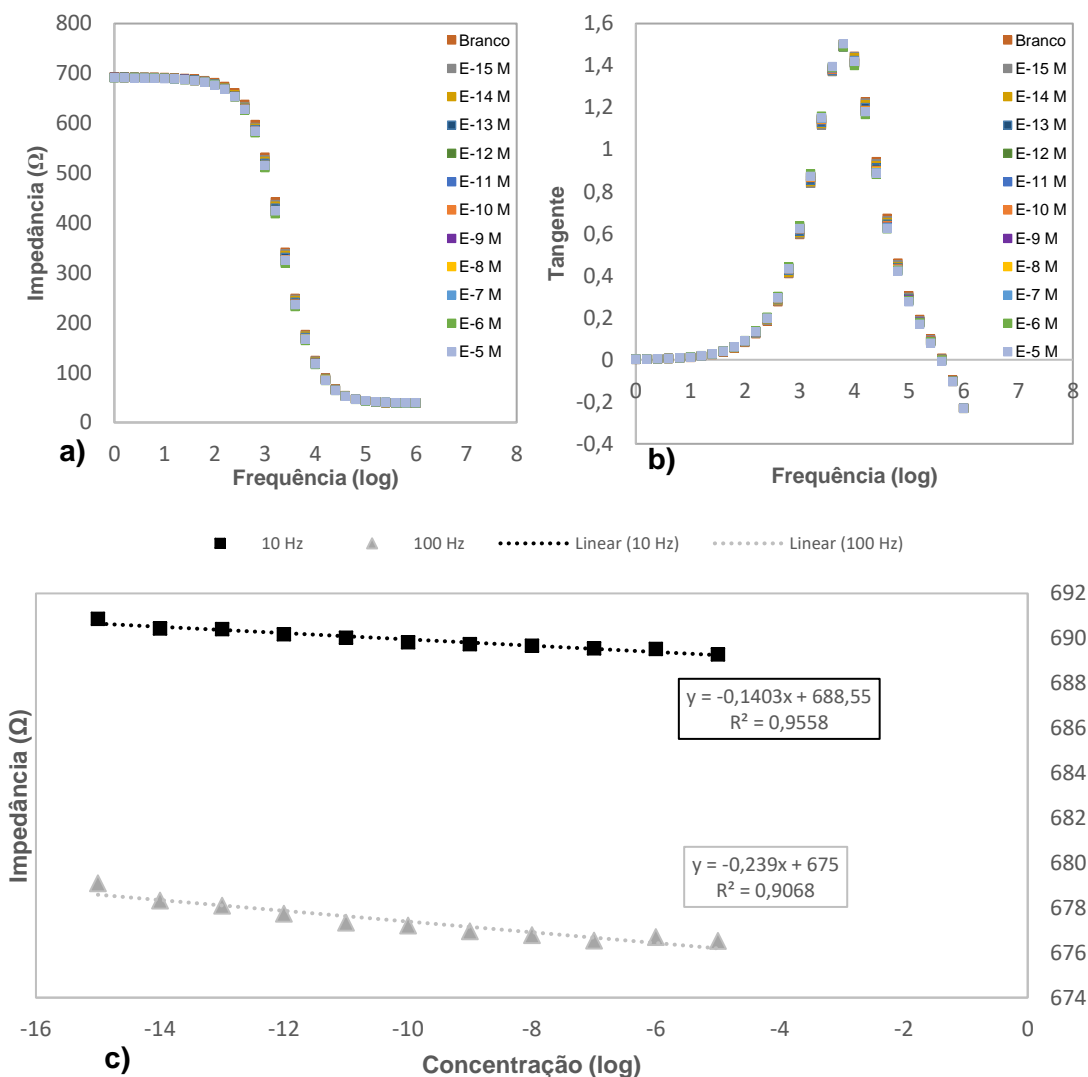


Figura 4.35: Espectros de a) Impedância e b) Tangente de Perdas em função do logaritmo da frequência e c) representação gráfica de Impedância para frequências fixas em função do logaritmo da concentração, para um sensor G-IDEAU5 com filme fino de MWCNTs (25 W e 20 min) em soluções de TCS em leite com Luso.

No entanto, obtém-se um resultado satisfatório ao fazer a representação gráfica de impedância com frequências fixas em função do logaritmo da concentração, e as melhores linhas de tendência são obtidas com as frequências de 10 Hz e 100 Hz na figura 4.35 c). Pode observar-se que a melhor frequência de trabalho, para este tipo de filme, é 10 Hz, com um valor de R^2 muito próximo de 1 (0,9558), sendo que, para uma frequência de 100 Hz, também se obtém um valor de R^2 superior a 0,9. No entanto, o declive de ambas as linhas de tendência é bastante

baixo. Verifica-se também em ambas uma tendência decrescente de impedância com o aumento da concentração.

4.2.2.4 MWCNTs 75 W 30 min (G-IDEAU5)

Contrariamente, no caso dos substratos com filmes finos de MWCNTs de 75 W e 30 min, é possível observar uma melhor distinção entre pontos do que nos substratos sem filme, sendo os valores de impedância elevados, tal como os de tangente de perdas, como se pode verificar na figura 4.36 a) e b). No entanto, o pico de tangente de perdas sofre deslocação com a variação da concentração das soluções.

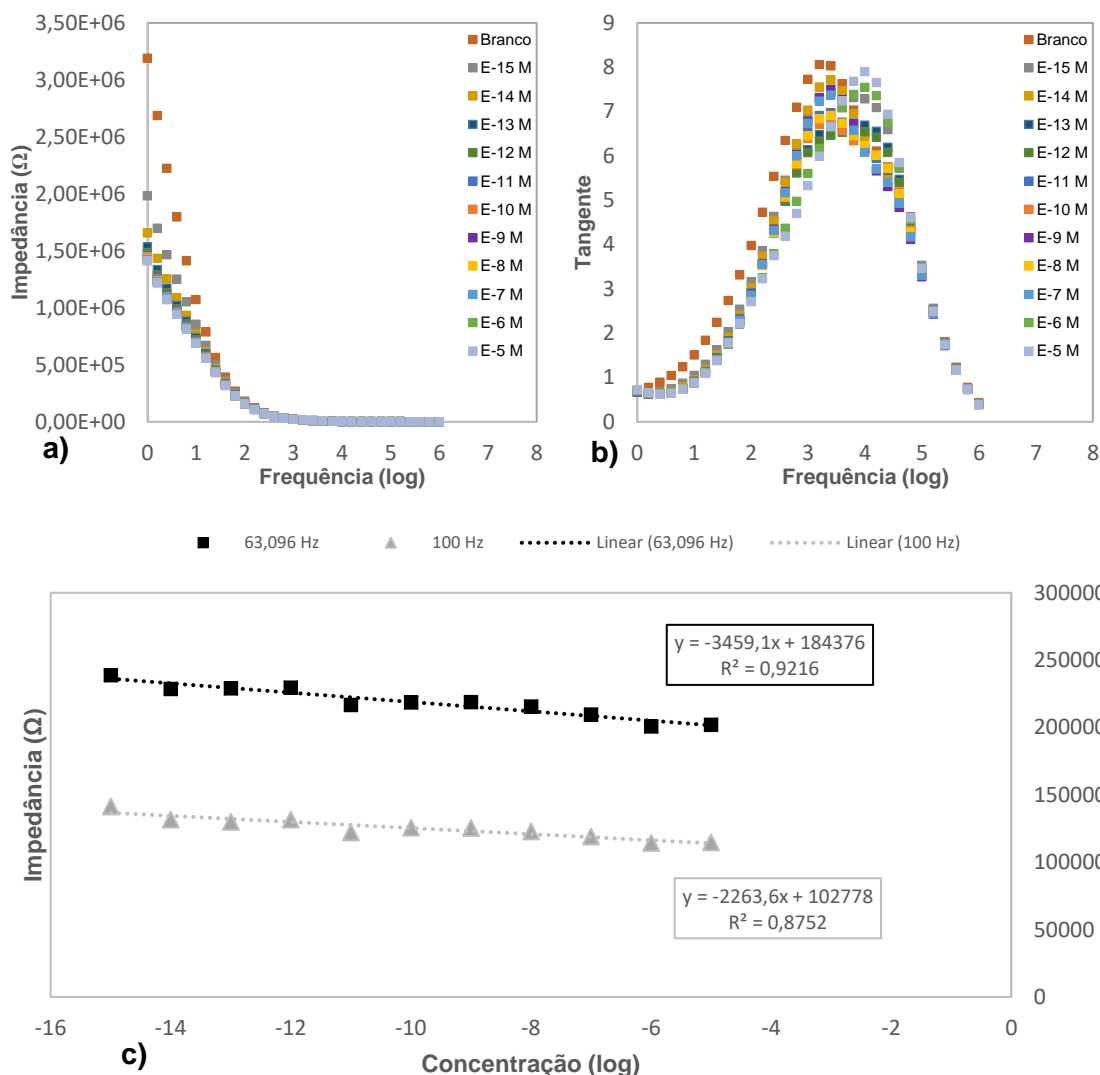


Figura 4.36: Espectros de a) Impedância e b) Tangente de Perdas em função do logaritmo da frequência e c) representação gráfica de Impedância para frequências fixas em função do logaritmo da concentração, para um sensor G-IDEAU5 com filme fino de MWCNTs (75 W e 30 min) em soluções de TCS em leite com Luso.

Ainda assim, obtém-se um bom resultado com a representação gráfica de impedância com frequências fixas em função do logaritmo da concentração, apresentando-se as frequências de 63,096 Hz e 100 Hz. Pode observar-se que a melhor frequência de trabalho é 63,096 Hz, com um valor de R^2 superior a 0,9, sendo que, para uma frequência de 100 Hz, também se obtém um

bom resultado, com um valor de R^2 superior a 0,8. Em ambos os casos, o declive da linha de tendência é bastante elevado. Verifica-se uma tendência decrescente com o aumento da concentração (figura 4.36 c)).

4.2.2.5 MWCNTs 30 W 20 min (G-IDEAU10)

No caso dos sensores com MWCNTs de 30 W e 20 min, é visível uma distinção razoável entre diferentes concentrações nos espectros de impedância e de tangente de perdas (figura 4.37 a) e b)). Ainda assim, o pico de tangente é ligeiramente alterado após a solução branca.

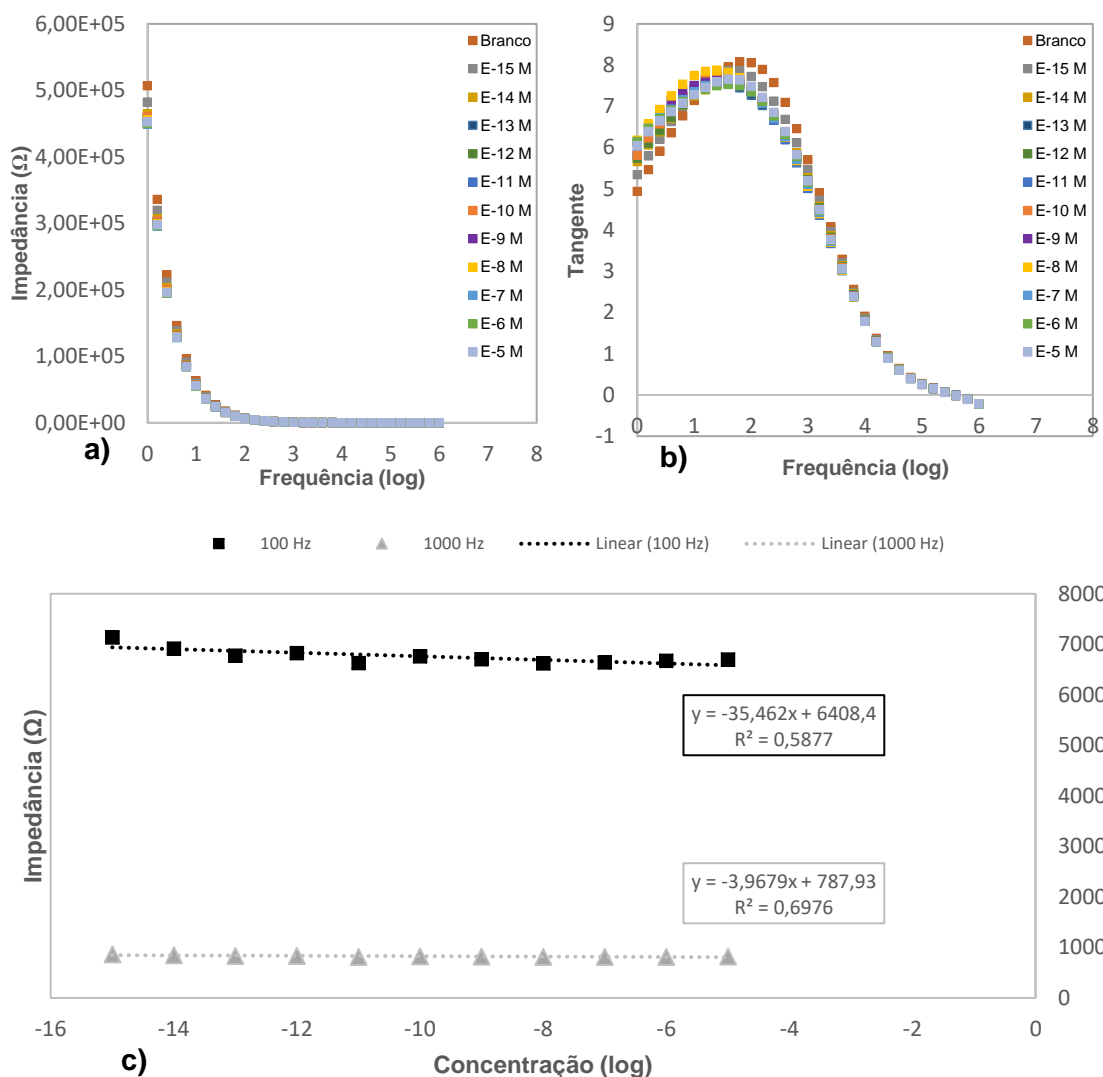


Figura 4.37: Espectros de a) Impedância e b) Tangente de Perdas em função do logaritmo da frequência e c) representação gráfica de Impedância para frequências fixas em função do logaritmo da concentração, para um sensor G-IDEAU10 com filme fino de MWCNTs (30 W e 20 min) em soluções de TCS em leite com Luso.

Ao fazer a representação gráfica de impedância com frequências fixas em função do logaritmo da concentração, não se obtém um resultado satisfatório, apresentando-se aqui as frequências de 100 Hz e 1000 Hz na figura 4.37 c). Observa-se que a melhor frequência de trabalho é 1000 Hz, para este tipo de filme. Verifica-se uma tendência decrescente de impedância com o aumento da concentração.

4.2.2.6 MWCNTs 85 W 30 min (G-IDEAU10)

Nos espectros produzidos a partir dos sensores com MWCNTs de 85 W e 30 min representados na figura 4.38 a) e b), verifica-se que a distinção entre pontos não é tão visível quanto nos substratos com filmes finos de 30 W e 20 min. Os valores de impedância são muito elevados, da ordem de $M\Omega$, mas a distinção entre concentrações diferentes é quase nula neste espectro. O pico de tangente de perdas não se desloca com a variação de concentração.

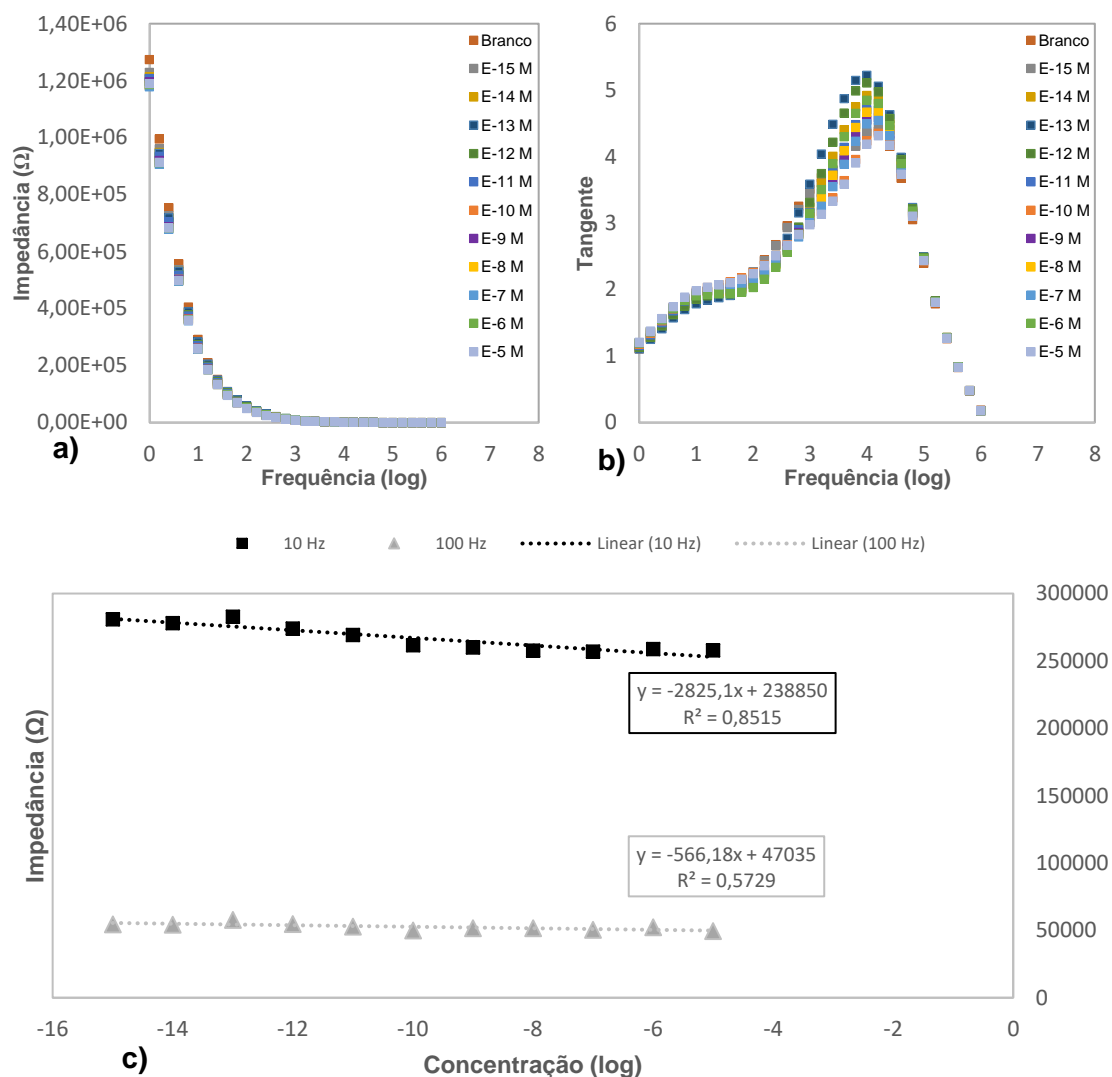


Figura 4.38: Espectros de a) Impedância e b) Tangente de Perdas em função do logaritmo da frequência e c) representação gráfica de Impedância para frequências fixas em função do logaritmo da concentração, para um sensor G-IDEAU10 com filme fino de MWCNTs (85 W e 30 min) em soluções de TCS em leite com Luso.

Para a representação gráfica de impedância com frequências fixas em função do logaritmo da concentração, apresentam-se as frequências de 10 Hz e 100 Hz. Pode observar-se que a melhor frequência de trabalho, para este tipo de filme, é 10 Hz, com um valor de R^2 superior a 0,8. Verifica-se uma tendência decrescente de impedância com o aumento da concentração (figura 4.38 c)).

4.2.2.7 TiO₂

Utilizando os sensores com filmes finos de TiO₂, observa-se uma distinção razoável entre espectros de diferentes concentrações no espectro de tangente de perdas mas não no espectro de impedância (figura 4.39 a) e b). No entanto, esta curva não apresenta um pico bem definido.

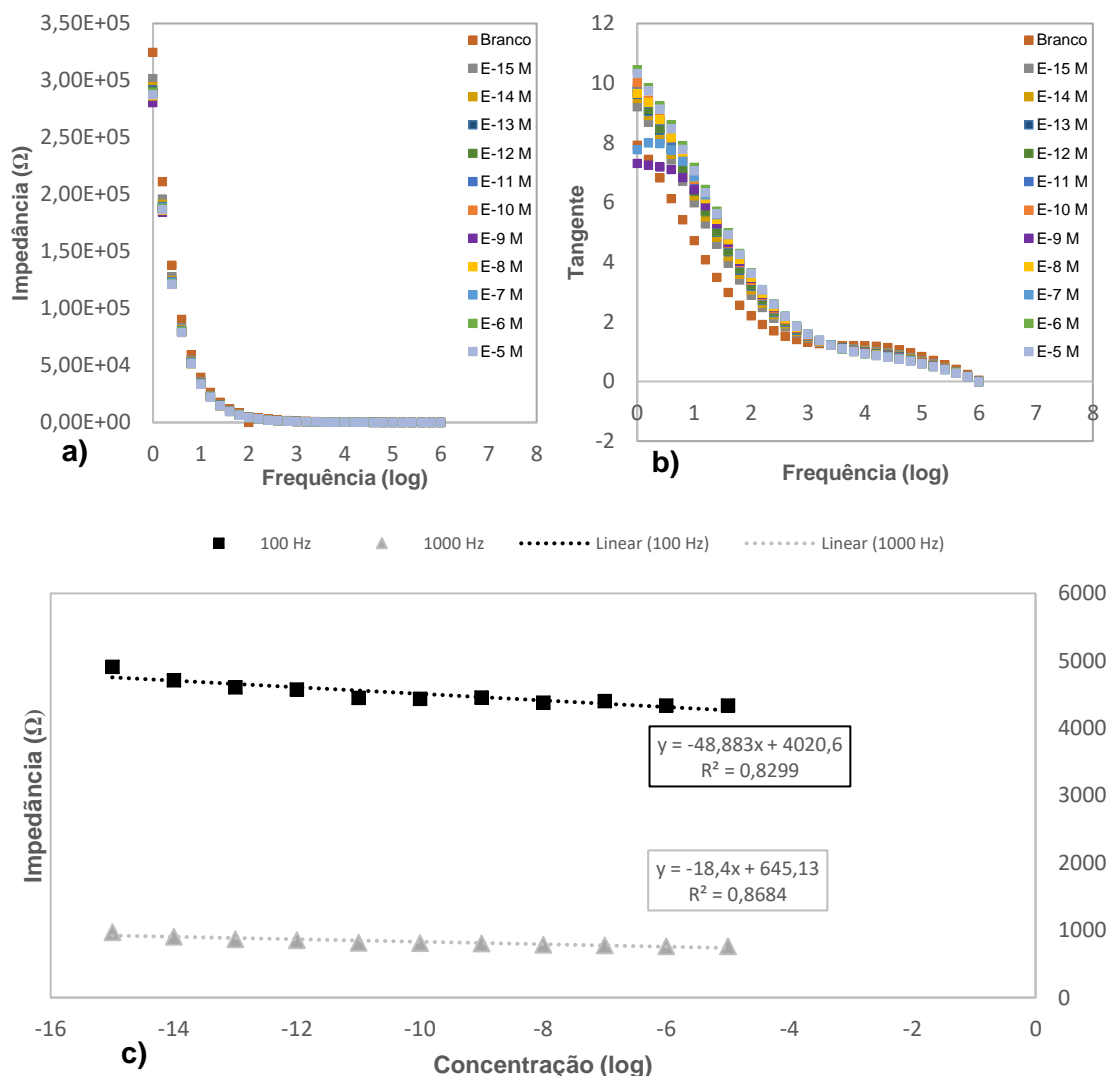


Figura 4.39: Espectros de a) Impedância e b) Tangente de Perdas em função do logaritmo da frequência e c) representação gráfica de Impedância para frequências fixas em função do logaritmo da concentração, para um sensor G-IDEAU10 com filme fino de TiO₂ em soluções de TCS em leite com Luso.

Para a representação gráfica de impedância com frequências fixas em função do logaritmo da concentração, apresentam-se as frequências de 100 Hz e 1000 Hz. Observa-se que a melhor frequência de trabalho é 1000 Hz, com um valor de R^2 superior a 0,8. Verifica-se uma tendência decrescente de impedância com o aumento da concentração (figura 4.39 c)).

4.2.2.8 PAH/OG

Finalmente, no caso dos sensores com filmes finos de PAH/OG, apesar dos valores de impedância serem menores que na maioria dos substratos, existe uma distinção visível entre concentrações diferentes na região de 10 Hz a 1000 Hz (figura 4.40 a)). Para além disso, os

valores de tangente de perdas são baixos e o pico não se desloca com a variação da concentração (figura 4.40 b)).

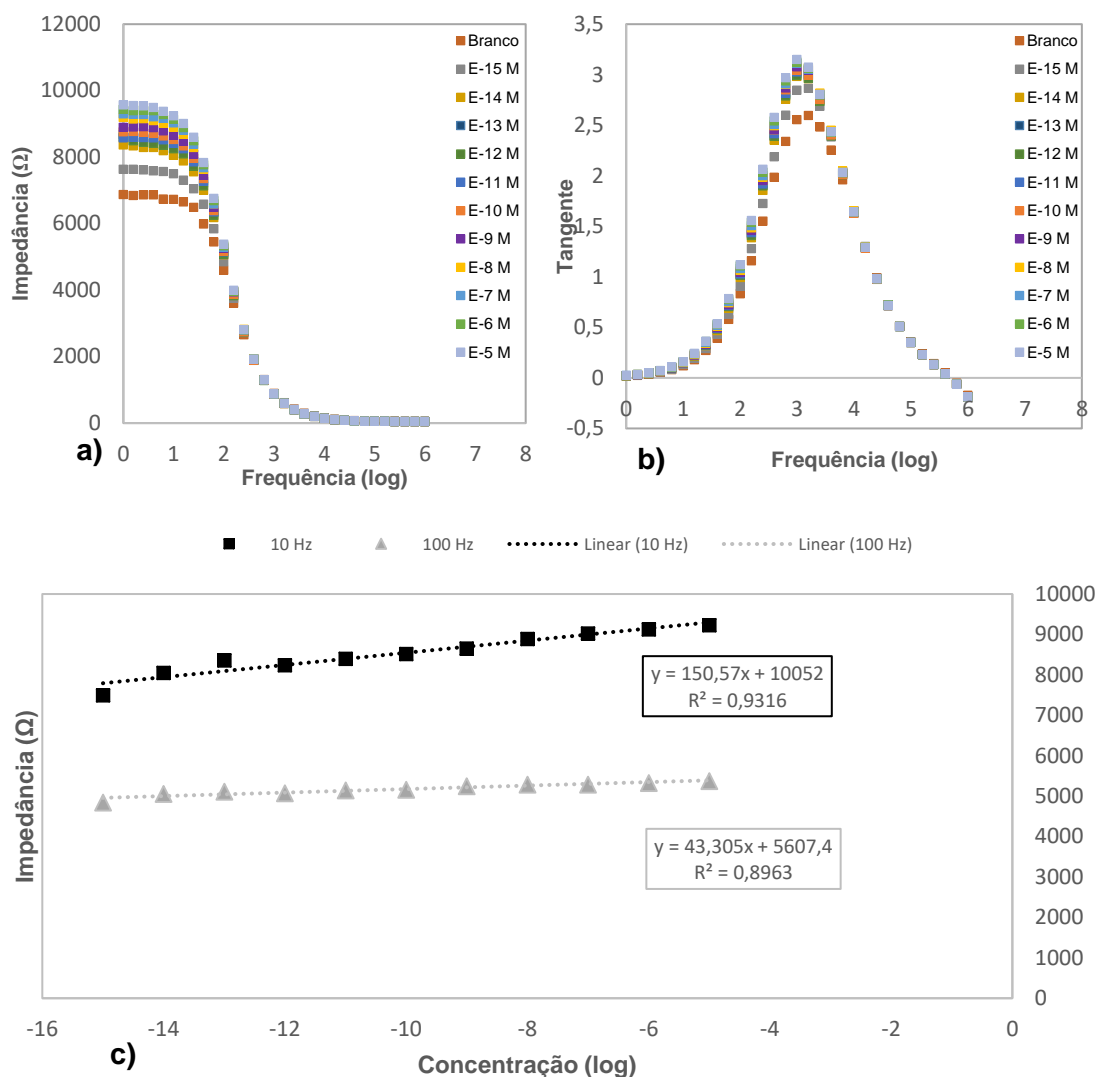


Figura 4.40: Espectros de a) Impedância e b) Tangente de Perdas em função do logaritmo da frequência e c) representação gráfica de Impedância para frequências fixas em função do logaritmo da concentração, para um sensor G-IDEAU5 com filme fino de PAH/OG em soluções de TCS em leite com Luso.

O resultado produzido a partir da representação gráfica de impedância com frequências fixas em função do logaritmo da concentração é bom, apresentando-se as frequências de 10 Hz e 100 Hz na figura 4.40 c). Pode concluir-se que a melhor frequência de trabalho é 10 Hz, para este tipo de filme, com um valor de R^2 superior a 0,9, sendo que, para uma frequência de trabalho de 100 Hz, também se obtém um bom resultado, com um valor de R^2 muito próximo de 0,9. Verifica-se em ambas uma tendência crescente de impedância com o aumento da concentração.

Através da análise dos resultados obtidos nesta secção, verifica-se que as melhores frequências de trabalho se encontram sempre no intervalo entre 10 Hz e 1000 Hz.

Relativamente ao comportamento dos vários tipos de filme, é possível observar que, por exemplo, no caso dos filmes finos de MWCNTs, todos à exceção de um verificam a seguinte

relação: nas soluções de água, os valores de impedância aumentam com o aumento da concentração, ocorrendo o oposto com a capacitância; e nas soluções de leite, os valores de impedância diminuem com o aumento da concentração, ocorrendo o oposto com a capacitância. Estes sensores demonstram, assim, terem um comportamento mais consistente do que os sensores sem filme e do que os substratos com outros filmes finos.

Por outro lado, pode observar-se que o melhor resultado obtido para as soluções de TCS em água Luso ocorre com o sensor com filme fino de PAH/OG, sendo que os restantes sensores não produziram bons resultados no geral neste tipo de soluções. Inclusive nas soluções de leite com Luso, o sensor com filme fino de PAH/OG provou ser o mais adequado.

Já os sensores com filmes finos de TiO_2 revelaram ser menos bons na generalidade das soluções, comparativamente aos filmes de MWCNTs, embora tenham produzido o melhor resultado nas soluções de água ultrapura, de entre todos os sensores.

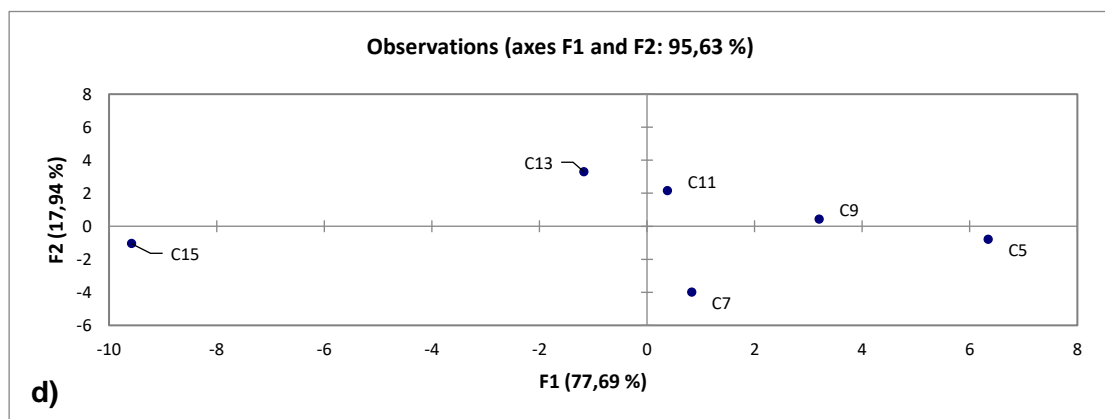
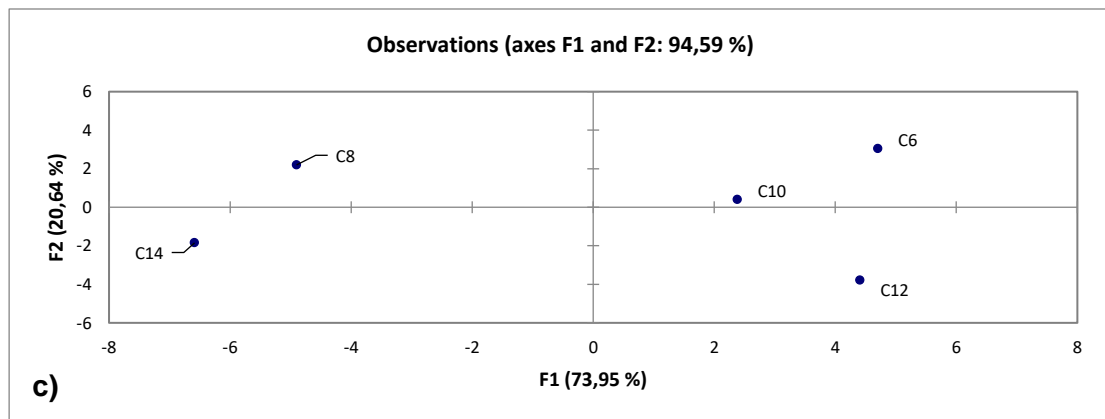
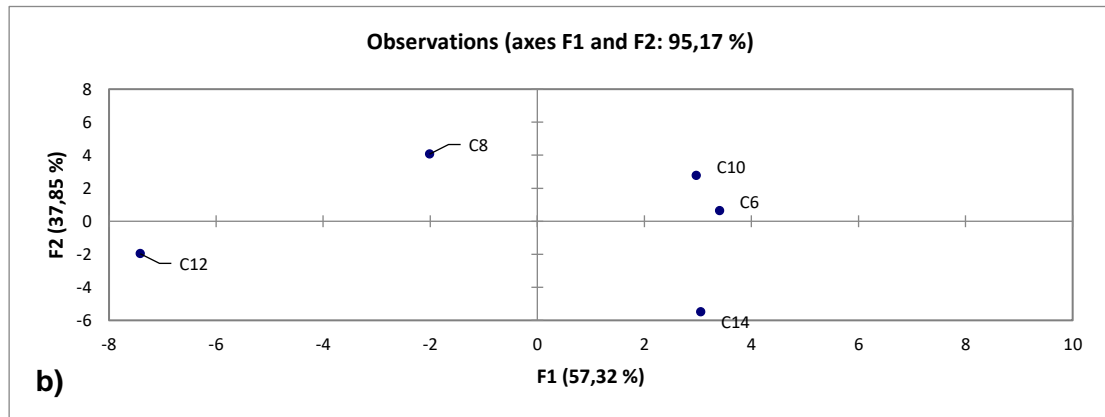
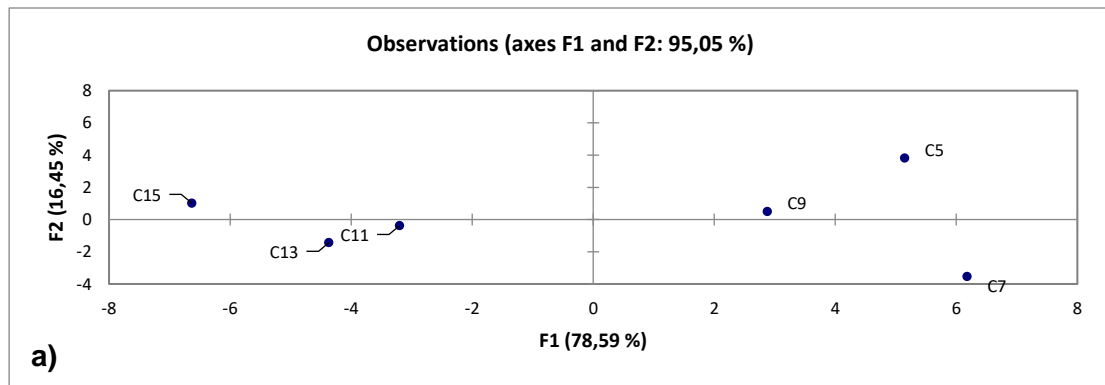
Relativamente às linhas de tendência linear induzidas, verifica-se que estas foram melhores nas soluções com matriz leite e nas soluções de água da torneira. Tendo em conta a elevada lipofilicidade do TCS, era esperado que a sua dissolução nas soluções com matriz leite fosse facilitada. Desse modo, é possível que esta característica seja capaz de promover uma menor movimentação do composto dentro das soluções, uma vez que estará ligado às partículas de gordura. Consequentemente, o TCS seria mais dificilmente afastado da interface do substrato, levando a uma maior interação com este e resultando numa maior taxa de adsorção. Por outro lado, a água da torneira apresentava o maior valor de condutividade elétrica, o que implica uma maior movimentação de partículas carregadas na solução. Tendo em conta que o pH destas soluções (tal como de todas as outras) era inferior ao pK_a do TCS, deduz-se que este se encontrava maioritariamente na sua forma não-ionizada. Deste modo, ocorreria uma menor interação entre o composto e partículas carregadas, facilitando a sua interação com o substrato, o que levaria a uma taxa de adsorção superior.

4.3 PCA

Foi realizada a análise PCA de modo a obter uma interpretação mais compactada e simples da informação fornecida pelos espectros. Com esta análise, é produzido um gráfico de PCA para cada tipo de filme em cada conjunto dos cinco tipos de soluções, utilizando os valores de um dos espectros obtidos. Deste modo, foram usadas todas as frequências aplicadas durante cada *loop* e foi feita a média dos valores de impedância dos três *loops* para cada concentração. Seguidamente, foi testada a realização da PCA apenas com as concentrações pares e apenas com as concentrações ímpares, para cada tipo de filme em cada tipo de solução. Nesta dissertação, são apresentados e discutidos os gráficos que ofereceram uma melhor relação, para cada tipo de filme e em cada tipo de solução. As componentes principais produzidas com o método de PCA são de número inferior em 1 relativamente às variáveis existentes. Neste contexto, para o caso em que são usadas as cinco concentrações pares, as componentes

principais são F1, F2, F3 e F4, e, quando são usadas as seis concentrações ímpares, são F1, F2, F3, F4 e F5. Os gráficos obtidos foram produzidos com o software XLSTAT.

Nas figuras 4.41 a 4.45 apresentam-se os gráficos de PCA obtidos com os valores de impedância relativos às soluções de água ultrapura, água da torneira, água Luso, leite e leite com Luso, para cada um dos oito tipos de substratos utilizados ao longo deste trabalho. De referir que C5 a C15 correspondem às concentrações entre 10^{-5} M e 10^{-15} M.



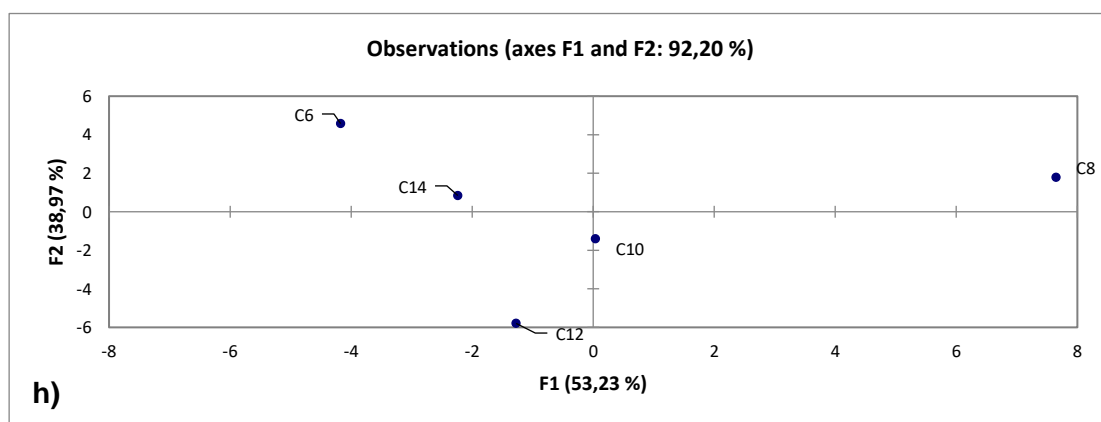
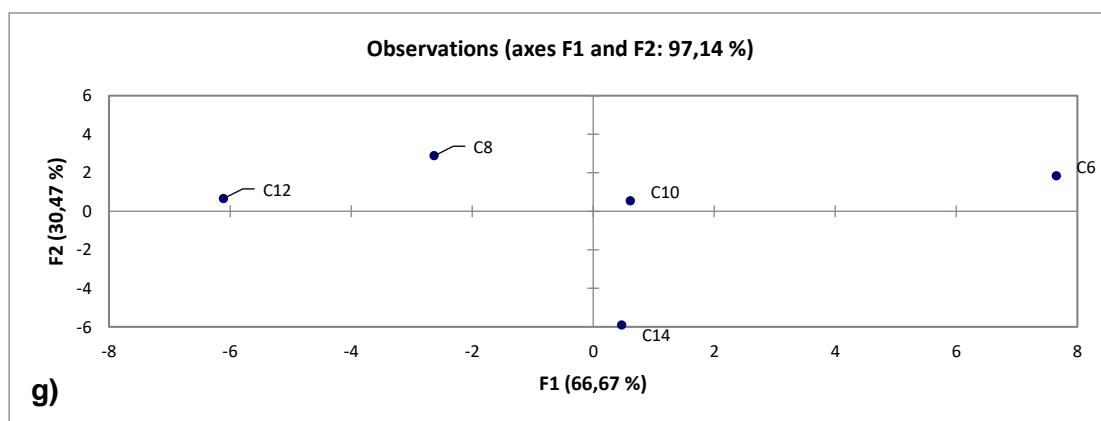
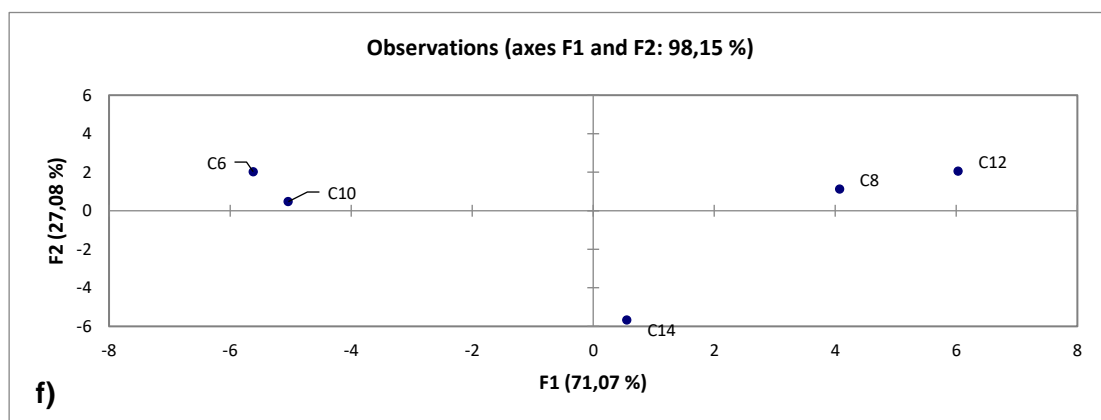
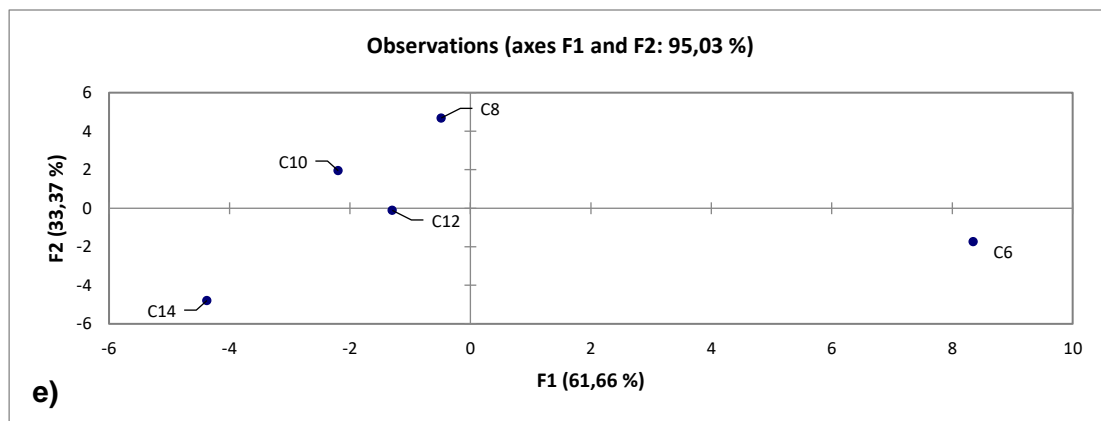
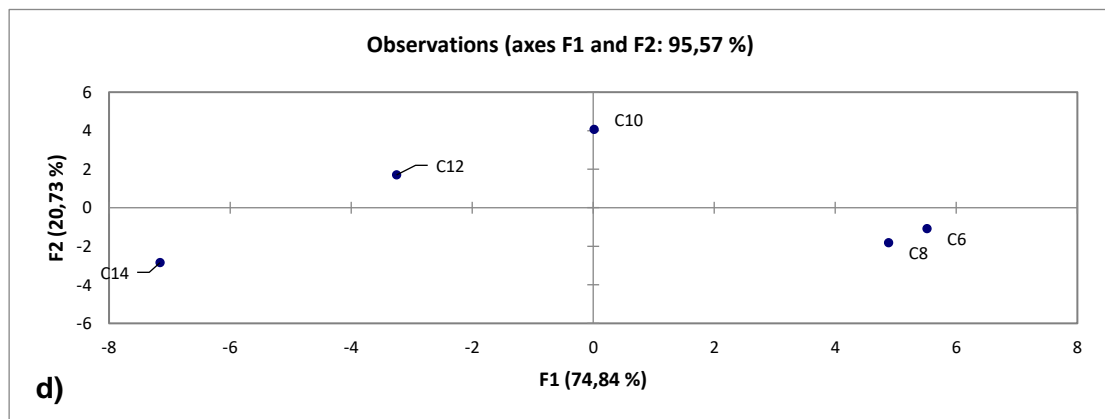
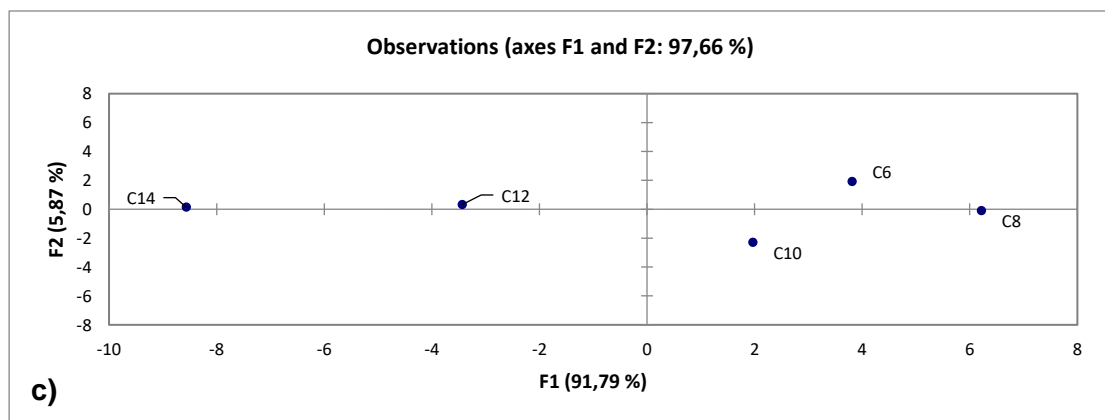
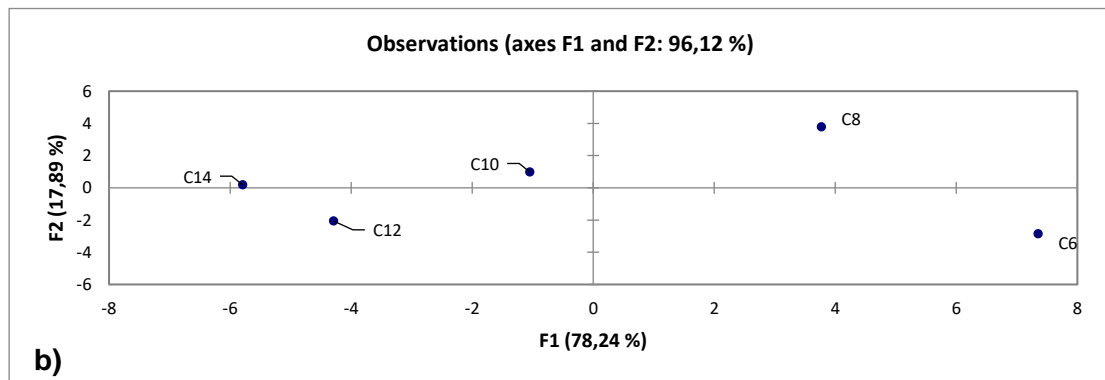
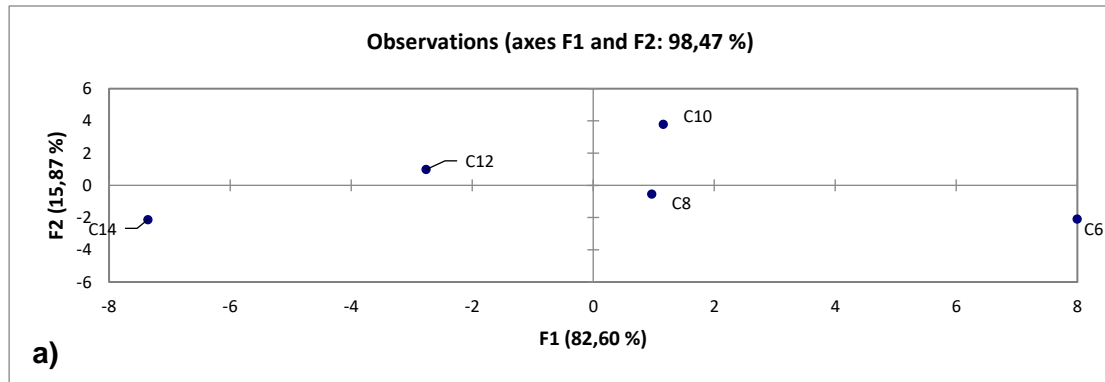


Figura 4.41: Representações gráficas das PCA para os conjuntos de soluções de água ultrapura.
a) G-IDEAU5 sem filme; b) G-IDEAU10 sem filme; c) G-IDEAU5 com MWCNTs (25 W e 20 min); d) G-IDEAU5 com MWCNTs (75 W e 30 min); e) G-IDEAU10 com MWCNTs (30 W e 20 min); f) G-IDEAU10 com MWCNTs (85 W e 30 min); g) G-IDEAU10 com filme fino de TiO₂; h) G-IDEAU5 com PAH/OG.



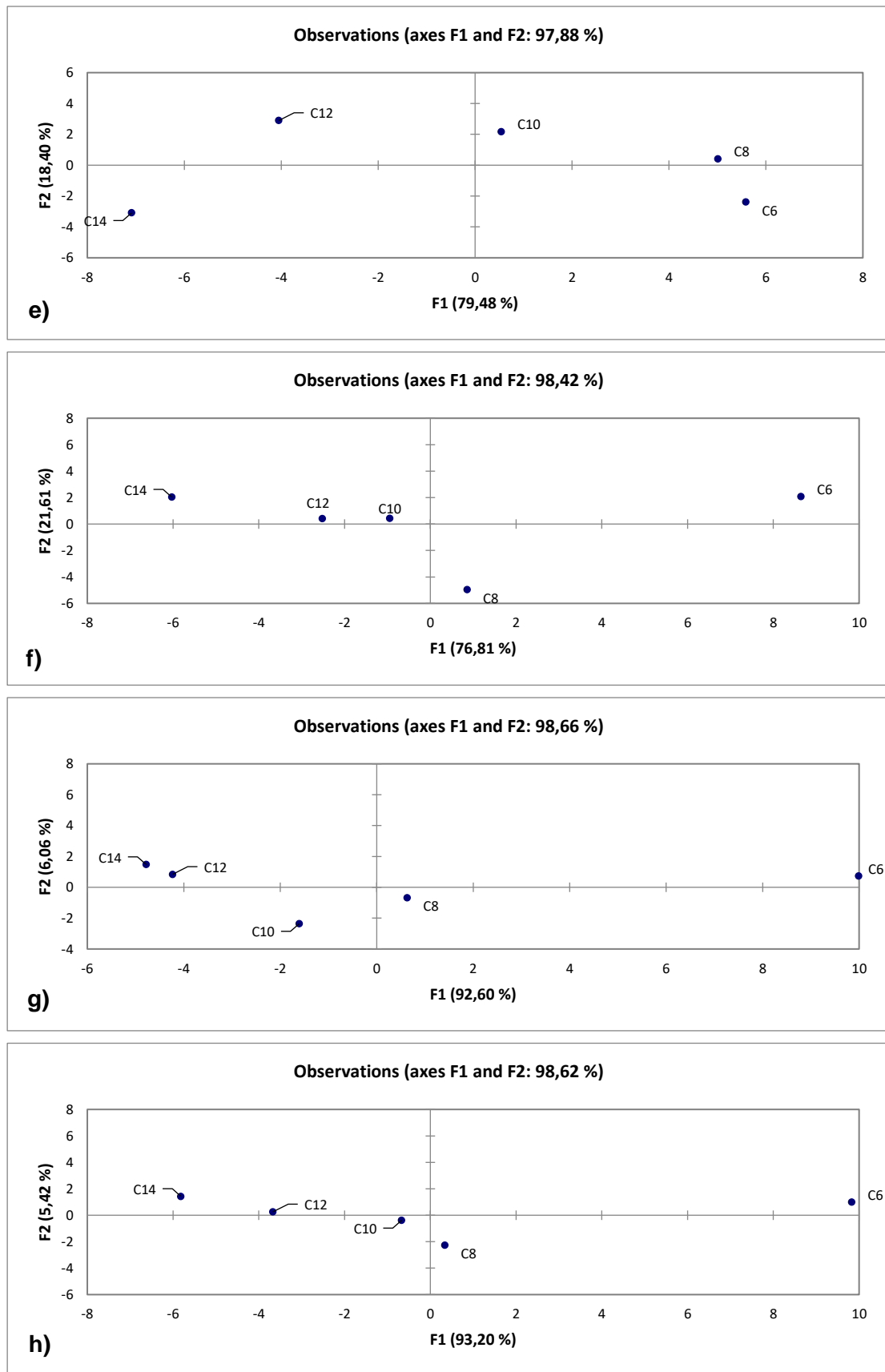
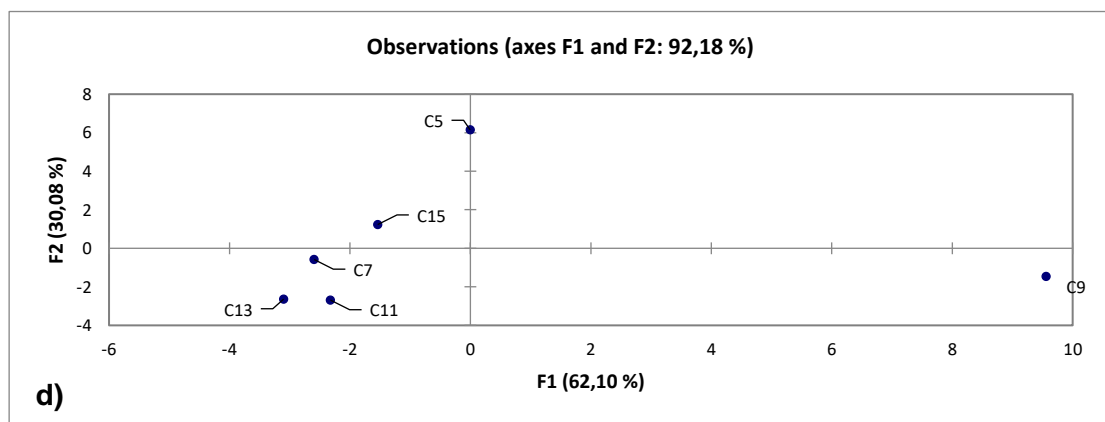
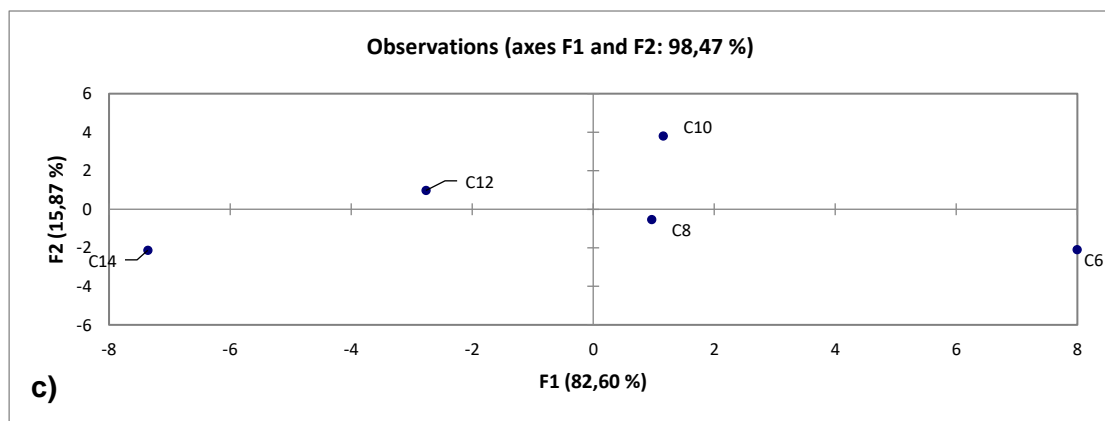
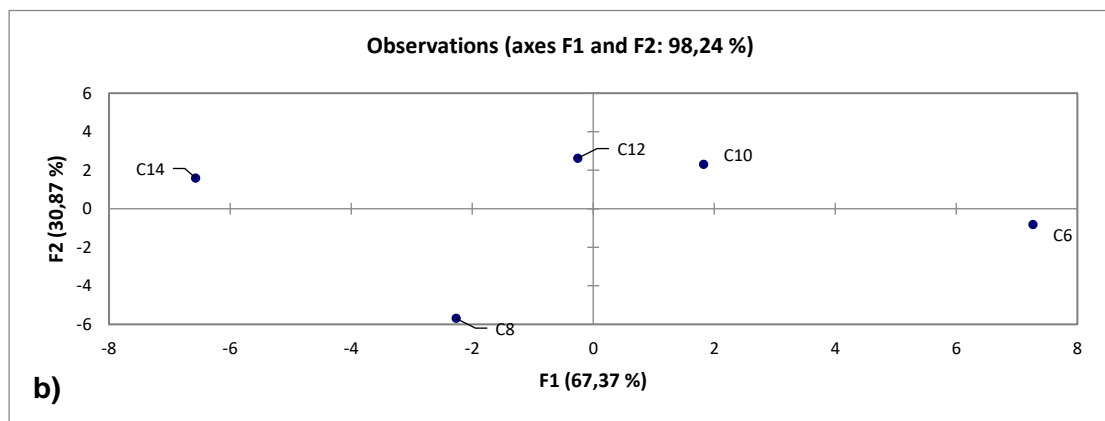
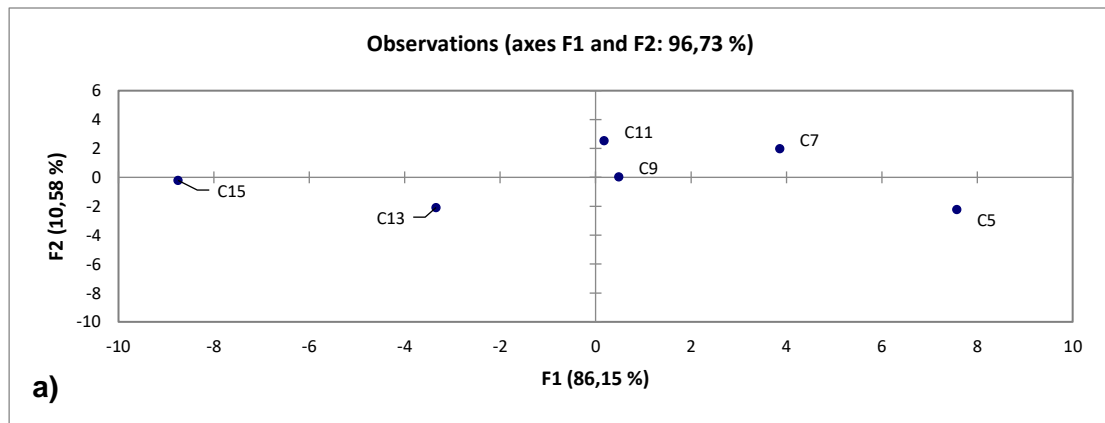


Figura 4.42: Representações gráficas das PCA para os conjuntos de soluções de água da torneira.
a) G-IDEAU5 sem filme; b) G-IDEAU10 sem filme; c) G-IDEAU5 com MWCNTs (25 W e 20 min); d) G-IDEAU5 com MWCNTs (75 W e 30 min); e) G-IDEAU10 com MWCNTs (30 W e 20 min); f) G-IDEAU10 com MWCNTs (85 W e 30 min); g) G-IDEAU10 com filme fino de TiO_2 ; h) G-IDEAU5 com PAH/OG.



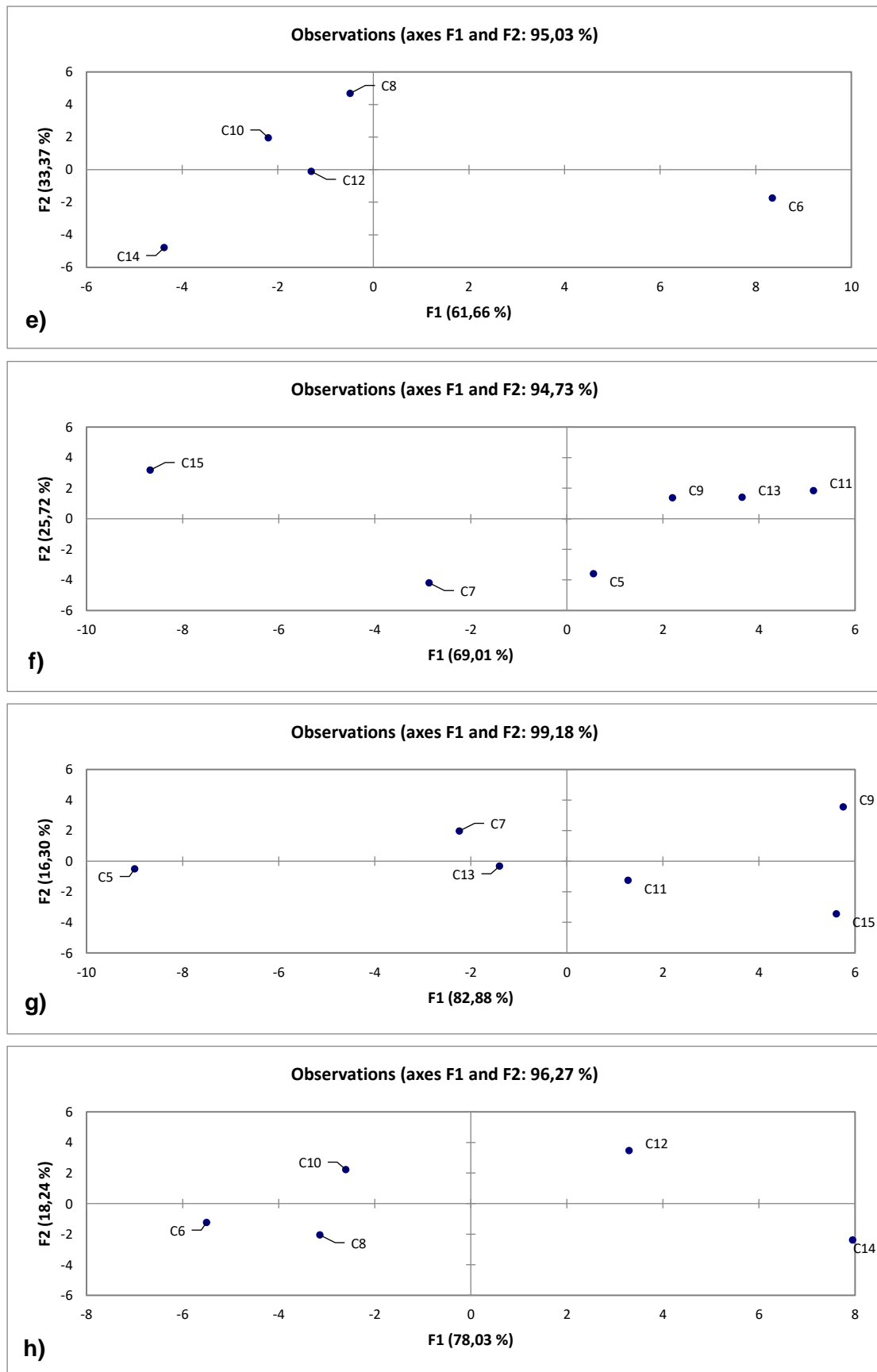
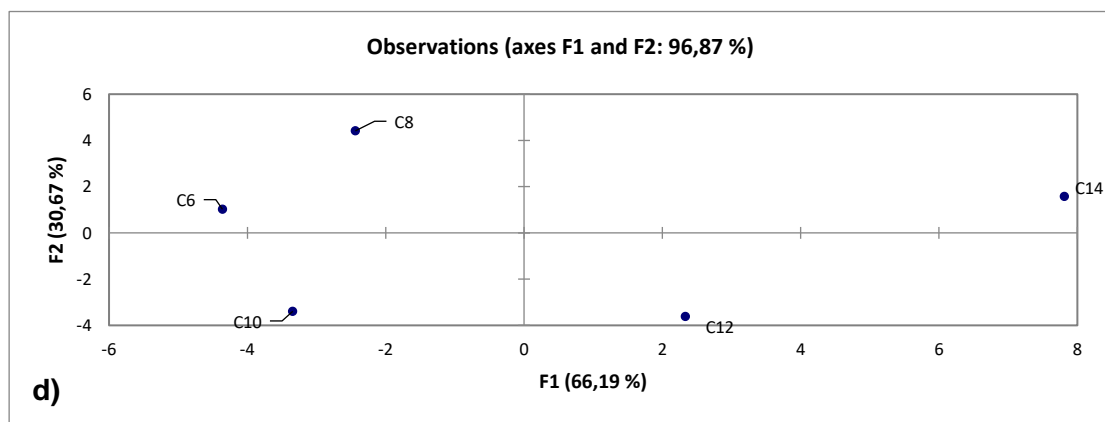
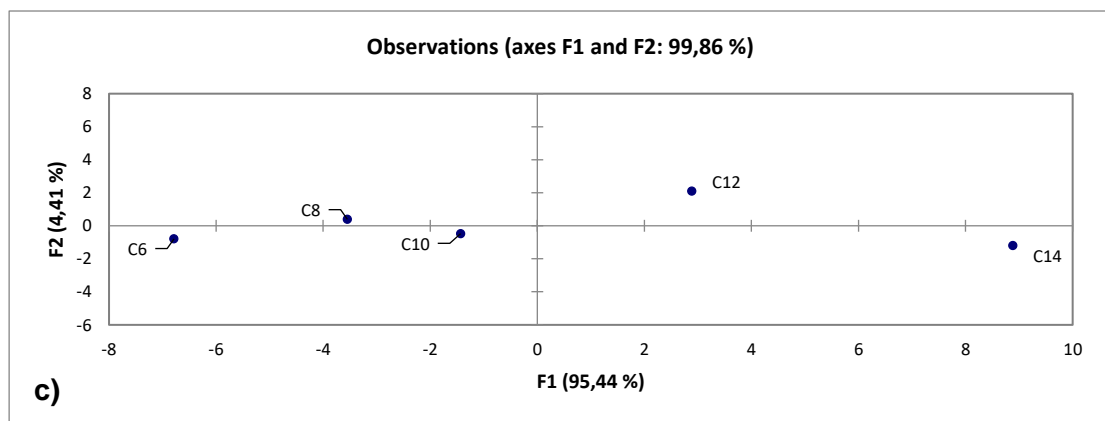
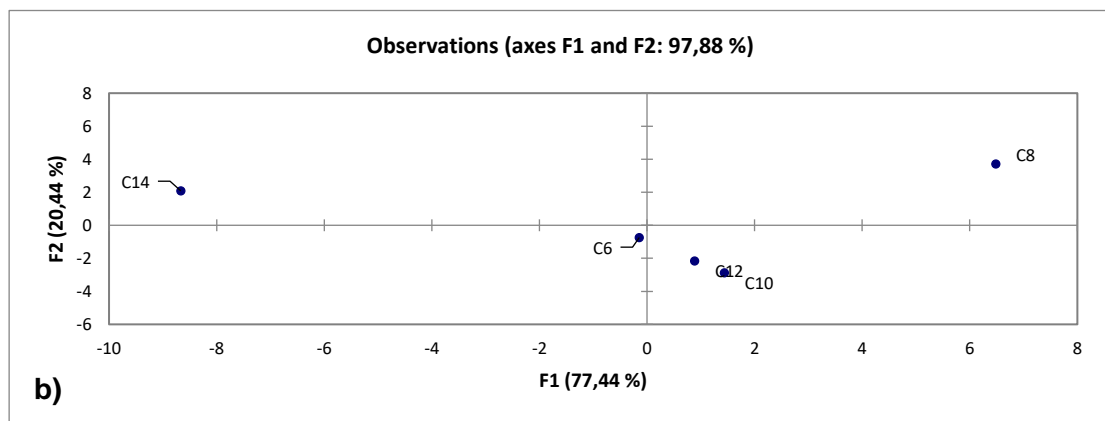
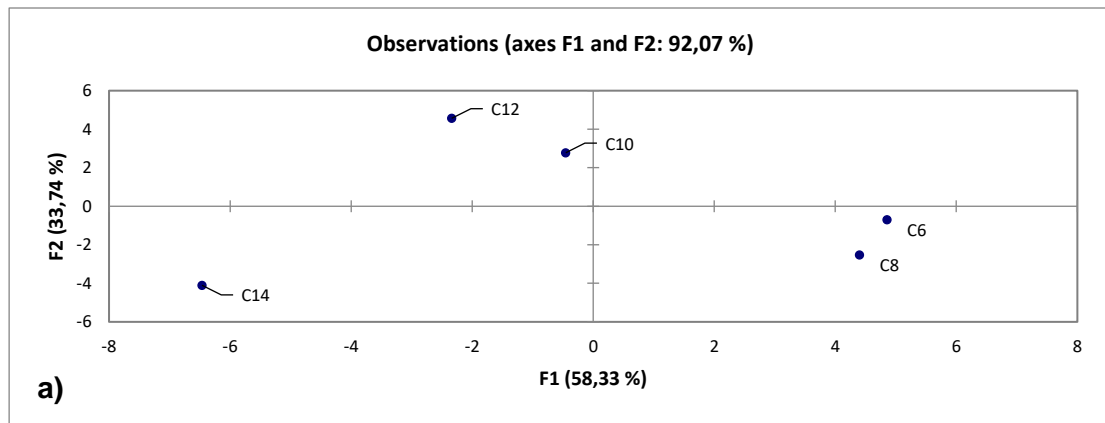


Figura 4.43: Representações gráficas das PCA para os conjuntos de soluções de água Luso.
a) G-IDEAU5 sem filme; b) G-IDEAU10 sem filme; c) G-IDEAU5 com MWCNTs (25 W e 20 min); d) G-IDEAU5 com MWCNTs (75 W e 30 min); e) G-IDEAU10 com MWCNTs (30 W e 20 min); f) G-IDEAU10 com MWCNTs (85 W e 30 min); g) G-IDEAU10 com filme fino de TiO₂; h) G-IDEAU5 com PAH/OG.



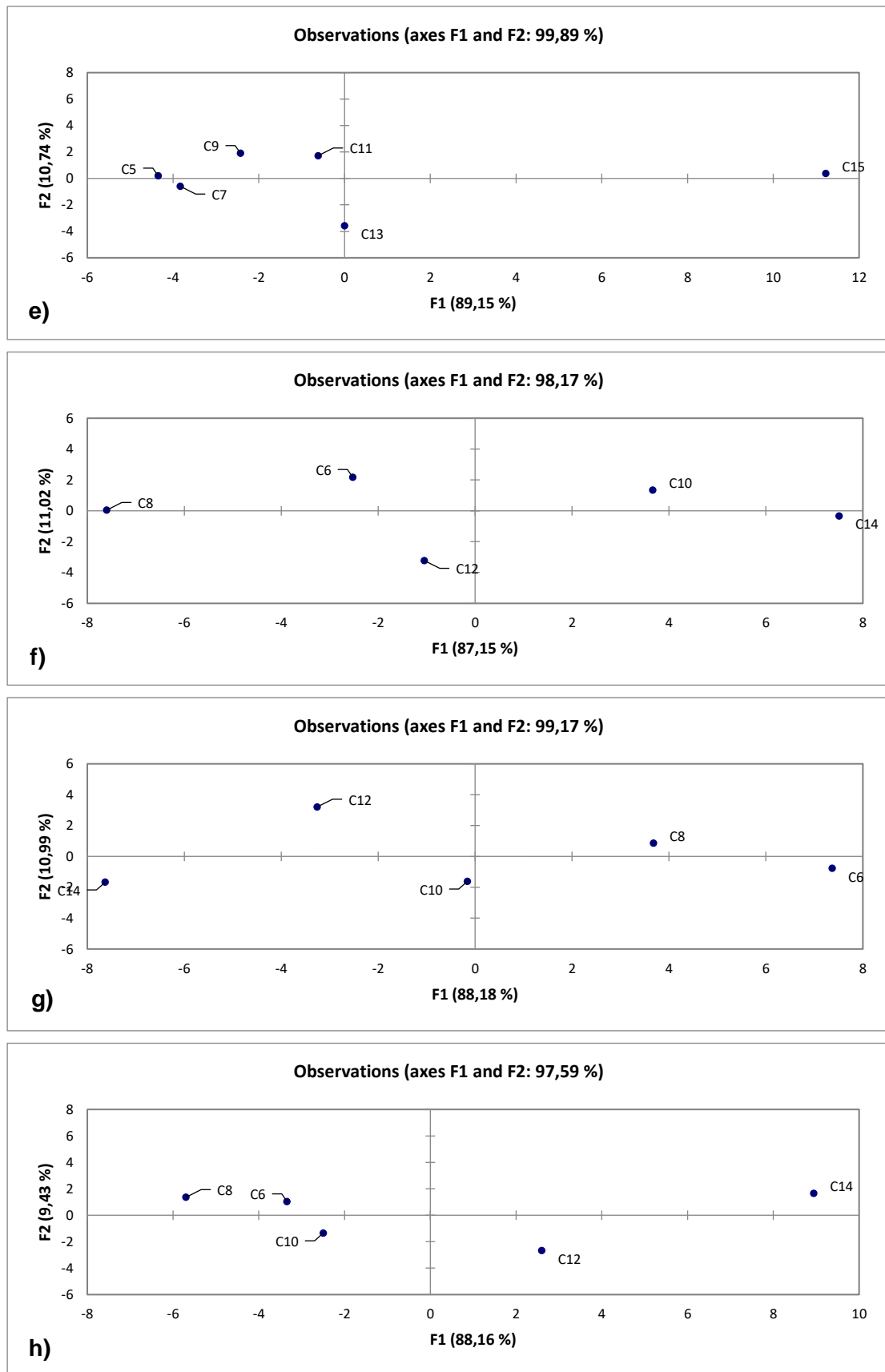
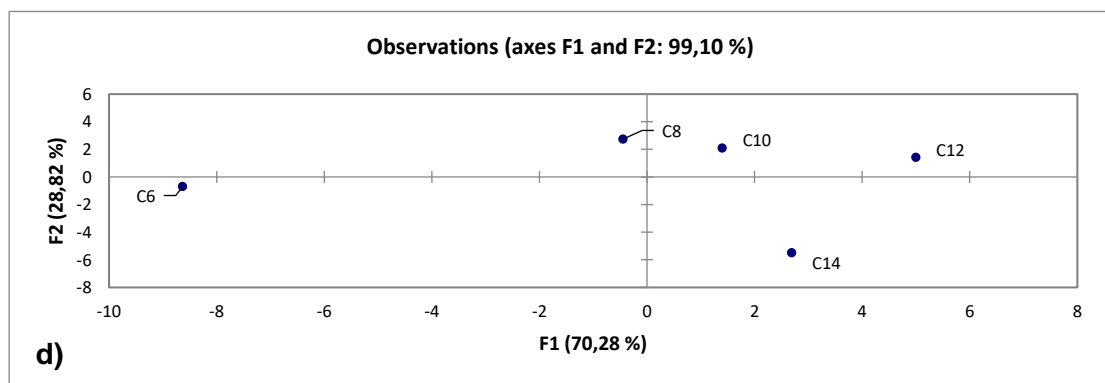
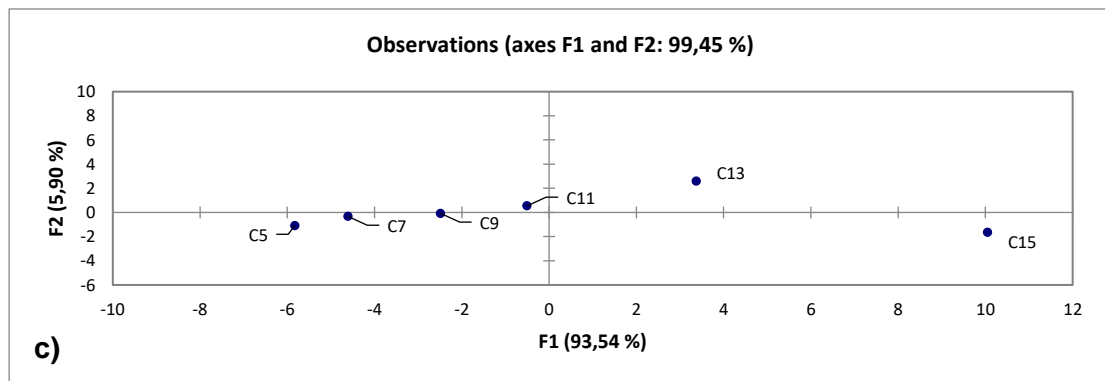
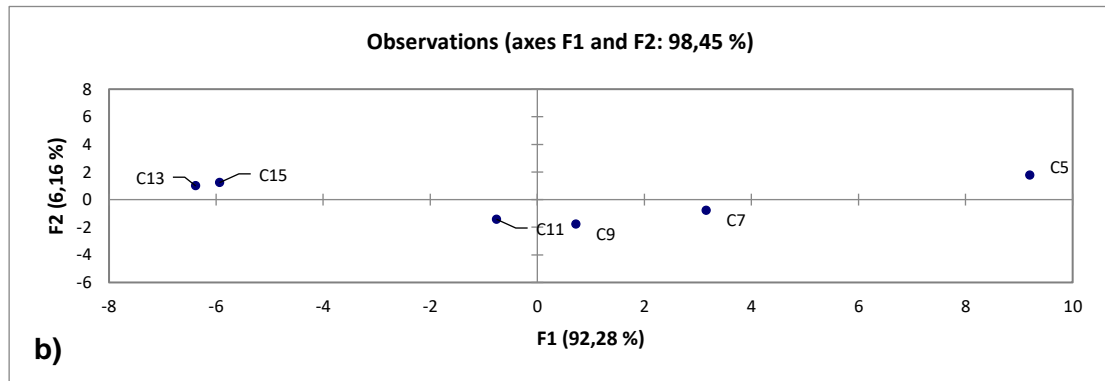
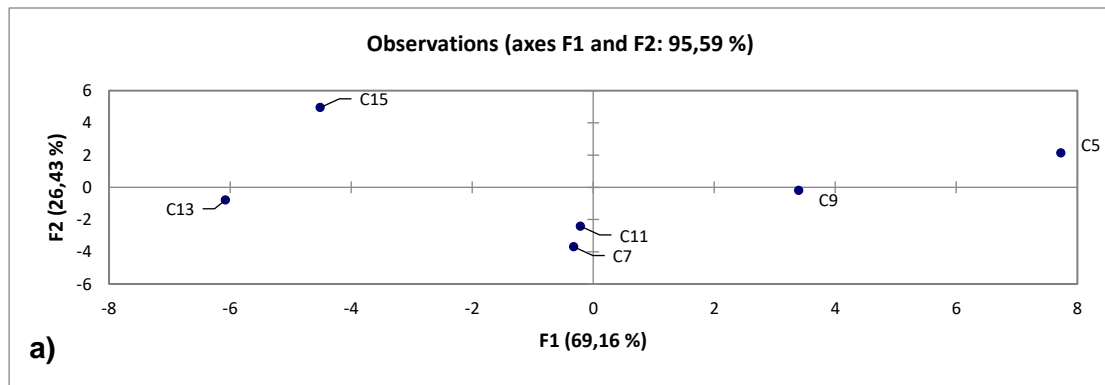


Figura 4.44: Representações gráficas das PCA para os conjuntos de soluções de leite.
a) G-IDEAU5 sem filme; b) G-IDEAU10 sem filme; c) G-IDEAU5 com MWCNTs (25 W e 20 min); d) G-IDEAU5 com MWCNTs (75 W e 30 min); e) G-IDEAU10 com MWCNTs (30 W e 20 min); f) G-IDEAU10 com MWCNTs (85 W e 30 min); g) G-IDEAU10 com filme fino de TiO_2 ; h) G-IDEAU5 com PAH/OG.



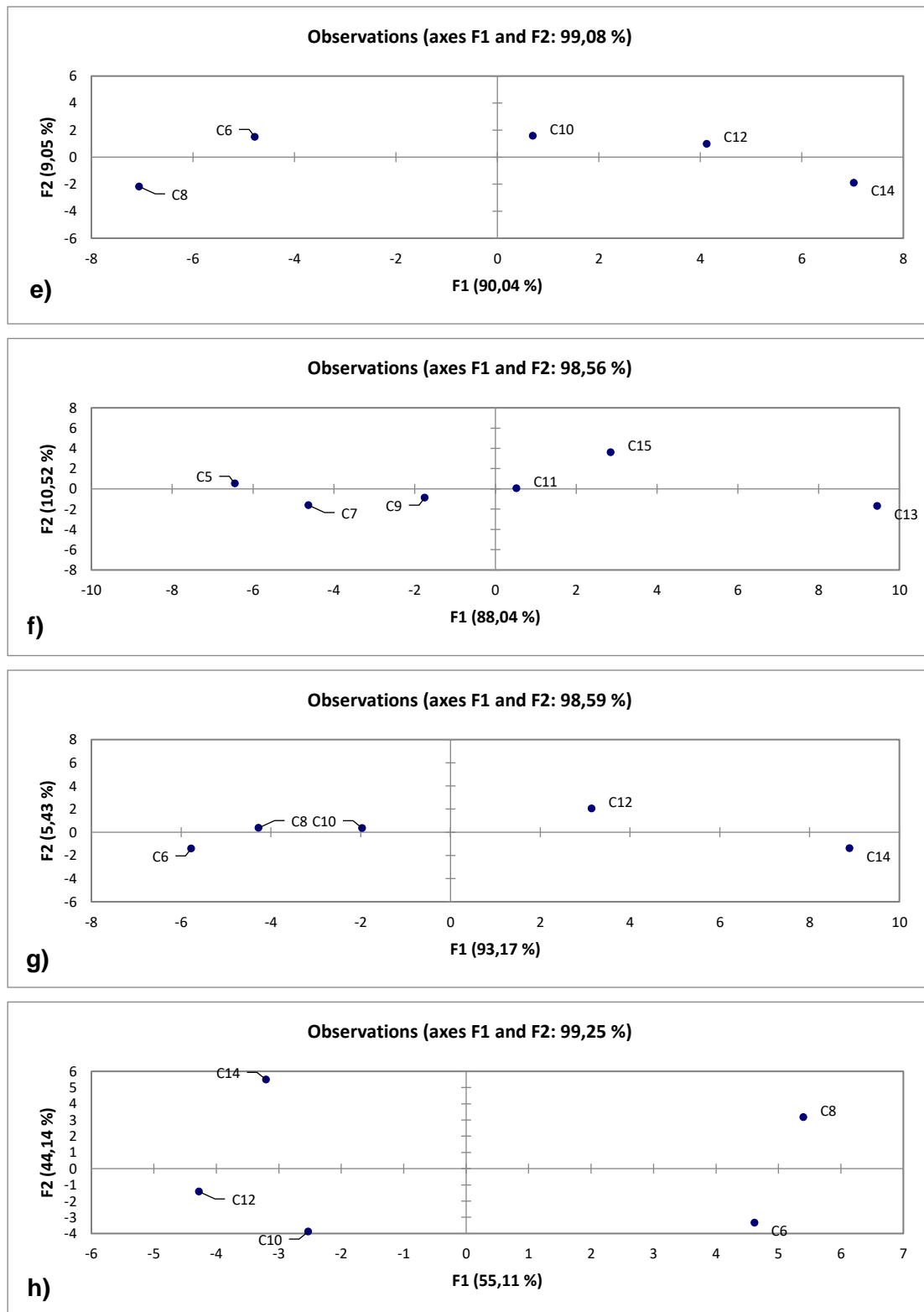


Figura 4.45: Representações gráficas das PCA para os conjuntos de soluções de leite Luso.
a) G-IDEAU5 sem filme; b) G-IDEAU10 sem filme; c) G-IDEAU5 com MWCNTs (25 W e 20 min); d) G-IDEAU5 com MWCNTs (75 W e 30 min); e) G-IDEAU10 com MWCNTs (30 W e 20 min); f) G-IDEAU10 com MWCNTs (85 W e 30 min); g) G-IDEAU10 com filme fino de TiO₂; h) G-IDEAU5 com PAH/OG.

Como se pode observar, todos os PCA's apresentados são capazes de distinguir as várias concentrações das soluções utilizadas, pois em todas as componentes principais F1 e F2

explicam a variância dos dados em mais de 90%. Também se verifica que a componente F1 tem sempre bastante mais peso do que a componente F2.

Relativamente às soluções de água ultrapura, é possível verificar que, nas representações onde se pode distinguir uma tendência razoavelmente definida – sensor G-IDEAU5 sem filme, MWCNTs 75 W e 30 min, e MWCNTs 30 W e 20 min – a componente F1 aumenta com o aumento da concentração.

Nas soluções de água da torneira, todos os substratos produzem um gráfico de PCA com uma tendência bem definida, onde F1 aumenta com o aumento da concentração.

Quanto às soluções de água Luso, utilizando ambos os substratos sem filme e os substratos com filme fino de MWCNTs 25 W e 20 min e de MWCNTs 30 W e 20 min, ocorre uma tendência crescente de F1 com a concentração, enquanto que utilizando o substrato com filme fino de PAH/OG se obtém uma tendência decrescente.

Relativamente às soluções de leite, pode verificar-se uma discrepância nas tendências reveladas. Os quatro substratos com filmes finos de MWCNTs e o substrato com filme fino de PAH/OG produzem gráficos de PCA com uma tendência decrescente de F1 com o aumento da concentração. Já os substratos G-IDEAU5 sem filme e os substratos com filme fino de TiO₂ verificam uma tendência crescente de F1 com o aumento da concentração.

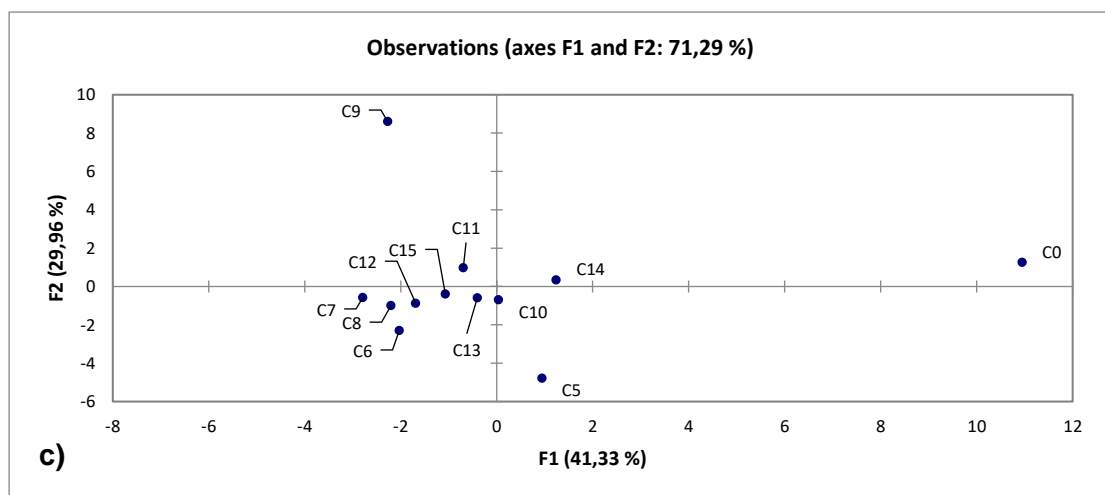
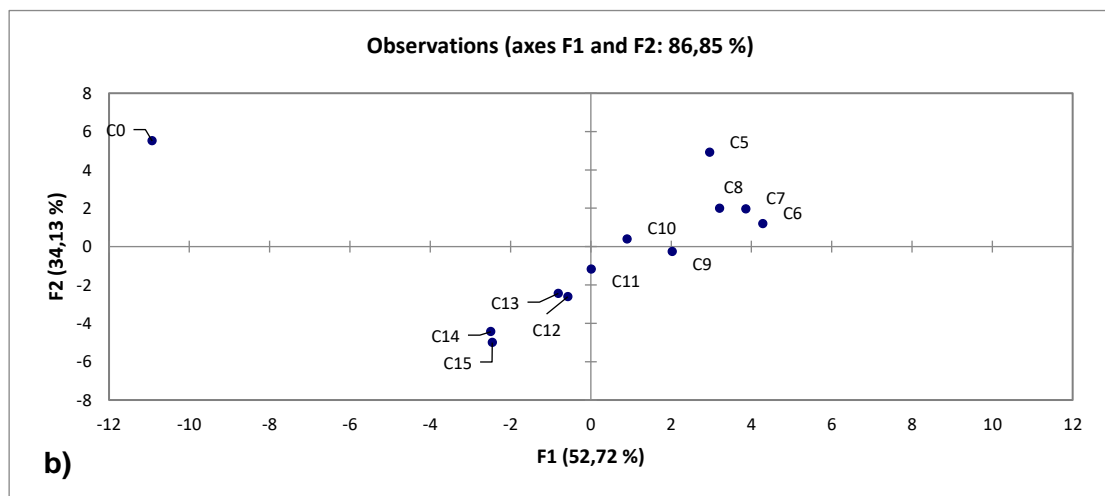
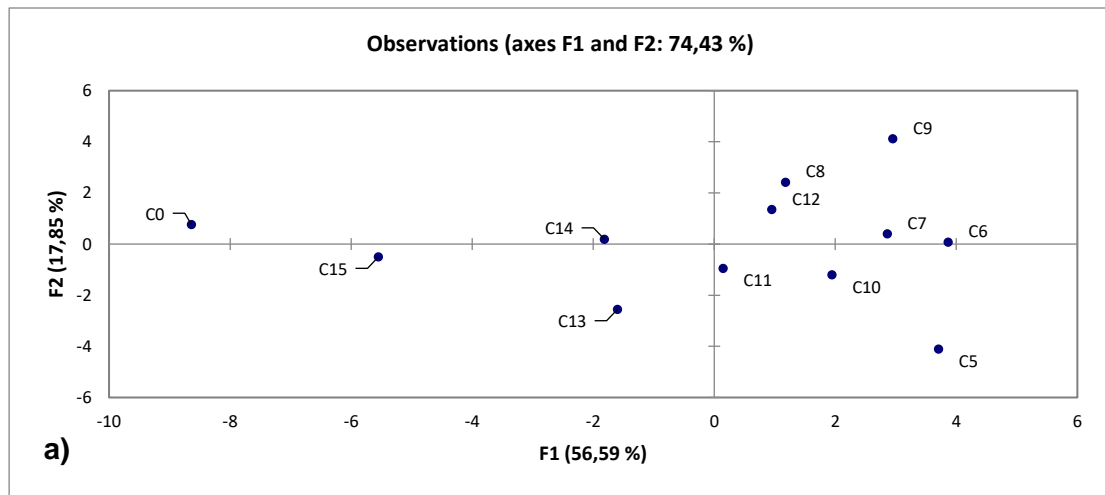
Finalmente, nas soluções de leite com Luso, os sensores sem filme produzem uma tendência crescente de F1 com o aumento da concentração, enquanto que os quatro substratos com filmes finos de MWCNTs e o substrato com filme fino de TiO₂ produzem gráficos de PCA com tendência decrescente.

A partir destes resultados, é possível confirmar o já indicado pela secção anterior relativamente às soluções de água da torneira e de matriz leite, uma vez que, nas primeiras, todos os substratos revelaram a mesma tendência bem definida, e, nas últimas, todos os substratos produziram uma tendência bem definida, embora apenas os filmes finos de MWCNTs sejam consistentes para os dois tipos de soluções de matriz leite.

No geral, os substratos utilizados são capazes de distinguir várias concentrações de TCS, entre 10^{-15} M e 10^{-5} M, isto é, é possível observar uma relação entre a sua resposta elétrica e a variação da concentração de TCS quando estas são avaliadas em sucessão.

4.4 PCA aplicado ao conceito de Língua Eletrónica

De modo a testar a viabilidade da utilização dos filmes finos produzidos nesta dissertação numa língua eletrónica, foram realizadas as PCA para cada tipo de solução usando todos os seis tipos de filmes finos. Para isso, foram usados os espectros de impedância e selecionadas cinco frequências de entre todas as que são aplicadas, tendo em conta os resultados apresentados na secção da análise por frequência. Na figura 4.46, apresentam-se os gráficos obtidos.



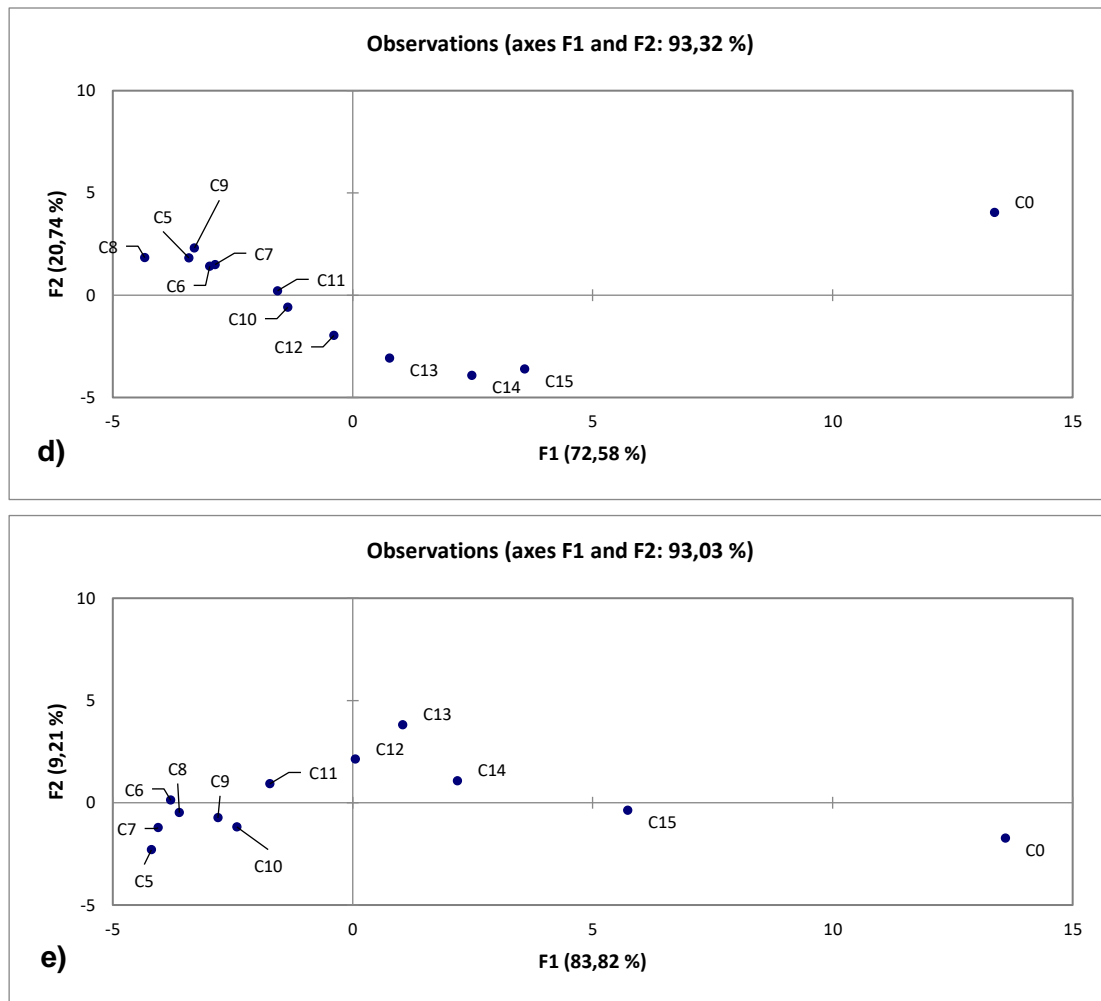


Figura 4.46: Representações gráficas de PCA para língua eletrônica nos cinco tipos de soluções.
a) Água ultrapura; b) Água da torneira; c) Água Luso, d) Leite; e) Leite com Luso.

Analisando os resultados, verifica-se que as componentes principais F1 e F2 explicam os dados em mais de 70% para todos os casos. A melhor relação é observada nas soluções de leite, com 93,32%, seguida das soluções de leite com Luso, com 93,03%, e das soluções de água da torneira, com 86,85%. No caso das soluções com matriz leite, é possível distinguir uma tendência razoavelmente bem definida em que F1 diminui com o aumento da concentração, enquanto que nas soluções de água da torneira, distingue-se uma tendência razoavelmente bem definida em que F1 aumenta com o aumento da concentração.

Pode, assim, concluir-se que os sensores fabricados têm um grande potencial para serem usados num sistema de língua eletrônica capaz de detetar diferentes concentrações de TCS em vários tipos de soluções. Mais especificamente, tendo em conta que as soluções de matriz leite apresentam o melhor resultado, mostrou-se que é possível usar substratos com filmes finos de MWCNTs, de TiO₂ e de PAH/OG para distinguir baixas concentrações de TCS em leite feito com fórmula infantil e, muito possivelmente, em leite materno.

CONCLUSÕES E PERSPETIVAS FUTURAS

5.1 Conclusões

Neste trabalho, foi proposto o desenvolvimento de um sensor de TCS capaz de detetar concentrações baixas deste composto, da ordem dos nano e pico molar, em leite materno. Para isso, foram preparados e testados sensores constituídos por um substrato de vidro com dois IDEs de ouro, sobre o qual foram depositados filmes finos. Foram inicialmente feitos filmes finos baseados em nanotubos de carbono, nomeadamente MWCNTs, devido às suas excelentes características elétricas e mecânicas, sendo estes filmes depositados pelo método de pulverização catódica. Adicionalmente, foram também testados filmes finos de TiO_2 , depositados também por pulverização catódica, e de PAH/OG, depositados pela técnica de LbL, de modo a avaliar a utilização destes materiais no contexto de uma língua eletrónica. Assim, utilizaram-se seis tipos de sensores com filmes finos, sendo estes de MWCNTs em quatro conjuntos de condições diferentes, de TiO_2 e de PAH/OG. Finalmente, foram testados sensores sem qualquer filme. Todos os sensores foram testados em soluções de água ultrapura, água da torneira, água Luso, leite feito com fórmula infantil e água da torneira, e leite feito com fórmula infantil e água Luso. O método de deteção escolhido foi a espectroscopia de impedância, devido à sua simplicidade e à variedade de características elétricas que pode medir. Finalmente, foi realizada uma análise estatística por PCA, de modo a conseguir uma interpretação mais facilitada e compactada da informação fornecida pelo analisador de impedância.

Os espectros de impedância, capacitância, ângulo de perdas e tangente de perdas, permitem concluir que ocorre uma variação dos valores destas características elétricas com a variação da concentração de TCS. Por outro lado, através das representações gráficas dos valores de impedância a frequências constantes em função do logaritmo da concentração, verificou-se que a melhor frequência de trabalho para estes sensores se encontra no intervalo entre 10 Hz e 1000 Hz, onde é possível observar tendências lineares bem definidas e com valores de declive elevados. Também se pôde concluir que os quatro sensores com filmes finos de MWCNTs revelavam uma tendência crescente da impedância com o aumento da concentração nas soluções de água, mas uma tendência decrescente nas soluções de leite. Já os sensores com filmes finos de PAH/OG produziram o melhor resultado de entre todos os

sensores nas soluções de Luso e de leite com Luso, embora não revelem uma tendência bem definida em todos os demais tipos de solução. Finalmente, os sensores com filmes finos de TiO_2 apresentam o melhor resultado nas soluções de água ultrapura, embora nas restantes soluções as linhas de tendência produzidas por estes filmes sejam de menor qualidade do que para os restantes sensores.

Analisando os gráficos obtidos pelo método de PCA, pode verificar-se que a variância dos dados é explicada em mais de 90% pelas componentes principais F1 e F2 em todos os casos. Os melhores resultados são obtidos nas soluções de água da torneira, onde se verificou um aumento da componente principal F1 com o aumento da concentração para todos os sensores, e nas soluções de leite e de leite com Luso, onde os quatro sensores com filmes finos de MWCNTs revelaram uma diminuição de F1 com o aumento da concentração. Relativamente à hipótese de juntar todos os filmes finos produzidos de modo a funcionarem como uma língua eletrónica para deteção de TCS, os gráficos obtidos por PCA revelaram que as componentes principais F1 e F2 explicam a variância dos dados em mais de 70% para todas as soluções. Mais uma vez, verifica-se que os melhores resultados são revelados nos gráficos das soluções de água da torneira, que explicam 86,85% dos dados e onde se observa um aumento de F1 com o aumento da concentração, e nos gráficos das soluções de leite e leite com Luso, com 93,32% e 93,03 % respetivamente, onde há uma diminuição de F1 com o aumento da concentração.

Por outro lado, tendo em conta a variabilidade da resposta elétrica de cada IDE de ouro sobre vidro sem filme e a alteração dos seus valores de resistência para alguns casos, sugere-se a sua utilização como sensores descartáveis.

Assim, tendo em conta todos os resultados obtidos durante esta dissertação, conclui-se que os sensores produzidos apresentam potencial para ser utilizados na deteção de TCS em soluções aquosas e em leite. Nomeadamente, devido aos resultados consistentes e no geral muito satisfatórios, sugere-se a utilização dos substratos com filmes finos de MWCNTs como sensores descartáveis de TCS em leite materno, capazes de detetar concentrações da ordem dos pico e nanomolar.

5.2 Perspetivas futuras

Dado o tempo disponível para a realização desta dissertação, não foi possível efetuar um estudo aprofundado da reprodutibilidade destes sensores da *Metrohm DropSens*, embora tenha já sido enviado um relatório sobre a caracterização realizada à empresa em questão. Como tal, seria interessante testar, por exemplo, vários métodos de limpeza pós ensaios, de modo a aferir qual o menos agressivo mas ao mesmo tempo eficiente. Adicionalmente, poder-se-ia alargar a caracterização a outros tipos de soluções, para ter mais elementos de comparação. Este estudo mais aprofundado determinaria se a utilização destes sensores é de facto viável.

Por outro lado, o facto do material do substrato ser vidro torna os sensores muito frágeis e propícios a quebras. De modo a suprimir esta limitação, poder-se-ia testar a utilização de

substratos feitos de polímeros maleáveis, onde seriam depositados os elétrodos de ouro. Existem estudos onde foi feito um procedimento deste género, depositando um conjunto de IDEs de ouro sobre um polímero por fotolitografia e criando um chip microfluídico através de vários passos, sendo este dispositivo capaz de detetar micropartículas [87]. Poder-se-ia adaptar um sensor deste género à deteção de TCS em soluções aquosas.

Finalmente, seria relevante testar a utilização dos sensores produzidos em amostras de leite materno, para verificar se a resposta seria de facto semelhante à obtida com a fórmula infantil ou se seria diferente, e, aí, determinar qual o sensor mais adequado.

5.3 Trabalhos no âmbito da tese

- Comunicação oral:

“Characterization of sensors’ substrates for triclosan detection”, P.M. Zagalo, C. Magro, **M. Sardinha**, S. Sério, P.A. Ribeiro & M. Raposo, *Materiais 2019*, Faculdade de Ciências e Tecnologia, Universidade Nova de Lisboa, Caparica – Portugal, 14-17 abril, 2019

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] J.-L. Liu and M.-H. Wong, "Pharmaceuticals and personal care products (PPCPs): A review on environmental contamination in China," *Environ. Int.*, vol. 59, pp. 208–224, 2013.
- [2] A. B. Dann and A. Hontela, "Triclosan: Environmental exposure, toxicity and mechanisms of action," *J. Appl. Toxicol.*, vol. 31, no. 4, pp. 285–311, 2011.
- [3] G. S. Dhillon *et al.*, "Triclosan: Current status, occurrence, environmental risks and bioaccumulation potential," *International Journal of Environmental Research and Public Health*, vol. 12, no. 5. Multidisciplinary Digital Publishing Institute (MDPI), pp. 5657–5684, 22-May-2015.
- [4] L. M. Zorrilla *et al.*, "The effects of triclosan on puberty and thyroid hormones in male wistar rats," *Toxicol. Sci.*, vol. 107, no. 1, pp. 56–64, 2009.
- [5] J. A. Ruszkiewicz, S. Li, M. B. Rodriguez *et al.*, "Is triclosan a neurotoxic agent?," *J. Toxicol. Environ. Heal. Part B*, vol. 20, no. 2, pp. 104–117, 2017.
- [6] V. Geissen *et al.*, "Emerging pollutants in the environment: A challenge for water resource management," *Int. Soil Water Conserv. Res.*, vol. 3, no. 1, pp. 57–65, Mar. 2015.
- [7] C. Magro, E. Mateus, M. Raposo *et al.*, "Overview of electronic tongue sensing in environmental aqueous matrices: Potential for monitoring emerging organic contaminants," *Environ. Rev.*, vol. 13, no. October, pp. 1–13, 2018.
- [8] M.-F. Yueh and R. H. Tukey, "Triclosan: A widespread environmental toxicant with many biological effects," vol. 56, pp. 251–272, 2016.
- [9] "Regulamento (CE) nº 1223/2009 do Parlamento Europeu e do Conselho de 30 de Novembro de 2009 relativo aos produtos cosméticos (reformulação)," vol. 50, 2009.
- [10] T. E. Arbuckle *et al.*, "Maternal and infant exposure to environmental phenols as measured in multiple biological matrices," *Sci. Total Environ.*, vol. 508, pp. 575–584, 2015.
- [11] G. R. H., A. Charles, N. Taylor *et al.*, "Oestrogenic and androgenic activity of triclosan in breast cancer cells," *J. Appl. Toxicol.*, vol. 28, no. October 2007, pp. 69–71, 2008.
- [12] P. D. Darbre, "Environmental oestrogens, cosmetics and breast cancer," *Best Pract. Res. Clin. Endocrinol. Metab.*, vol. 20, no. 1, pp. 121–143, 2006.
- [13] H. R. Lee, K. A. Hwang, K. H. Nam *et al.*, "Progression of breast cancer cells was enhanced by endocrine-disrupting chemicals, triclosan and octylphenol, via an estrogen receptor-dependent signaling pathway in cellular and mouse xenograft models," *Chem. Res. Toxicol.*, vol. 27, no. 5, pp. 834–842, 2014.
- [14] J. Yang, P. Wang, X. Zhang *et al.*, "Electrochemical sensor for rapid detection of triclosan using a multiwall carbon nanotube film," *J. Agric. Food Chem.*, vol. 57, no. 20, pp. 9403–9407, 2009.
- [15] H. Dai *et al.*, "Electrochemical detection of triclosan at a glassy carbon electrode modifies with carbon nanodots and chitosan," *Electrochim. Acta*, vol. 80, pp. 362–367, Oct. 2012.

- [16] Y. Liu, Q.-J. Song, and L. Wang, "Development and characterization of an amperometric sensor for triclosan detection based on electropolymerized molecularly imprinted polymer," *Microchem. J.*, vol. 91, no. 2, pp. 222–226, Mar. 2009.
- [17] M. J. Chen, Y. T. Liu, C. W. Lin *et al.*, "Rapid determination of triclosan in personal care products using new in-tube based ultrasound-assisted salt-induced liquid-liquid microextraction coupled with high performance liquid chromatography-ultraviolet detection," *Anal. Chim. Acta*, vol. 767, no. 1, pp. 81–87, Mar. 2013.
- [18] G. Gatidou, N. S. Thomaidis, A. S. Stasinakis *et al.*, "Simultaneous determination of the endocrine disrupting compounds nonylphenol, nonylphenol ethoxylates, triclosan and bisphenol A in wastewater and sewage sludge by gas chromatography-mass spectrometry," *J. Chromatogr. A*, vol. 1138, pp. 32–41, Jan. 2007.
- [19] S. Song, Q. J. Song, and Z. Chen, "Online phototransformation–flow injection chemiluminescence determination of triclosan," *Anal. Bioanal. Chem.*, vol. 387, no. 8, pp. 2917–2922, Apr. 2007.
- [20] N. Atar, T. Eren, M. L. Yola *et al.*, "A sensitive molecular imprinted surface plasmon resonance nanosensor for selective determination of trace triclosan in wastewater," *Sensors Actuators, B Chem.*, vol. 216, pp. 638–644, Sep. 2015.
- [21] K. C. Ahn *et al.*, "Detection of the antimicrobial triclosan in environmental samples by immunoassay," *Environ. Sci. Technol.*, vol. 50, no. 7, pp. 3754–3761, 2016.
- [22] I. C. G. Marques, "Desenvolvimento de um sensor de triclosan em meio aquoso complexo," Dissertação de Mestrado, Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade Nova de Lisboa, 2016.
- [23] S. Serrano, "Desenvolvimento de um sensor para detecção de triclosano em leite materno," Dissertação de Mestrado, Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade Nova de Lisboa, 2018.
- [24] L. M. G. Abegão, "Desenvolvimento de um sensor para detecção de nano e micro concentrações de deltametrina," Dissertação de Mestrado, Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade Nova de Lisboa, 2012.
- [25] R. P. F. L. D. F. Pimentel, "Desenvolvimento de um Sensor de Ibuprofeno em meio aquoso," Dissertação de Mestrado, Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade Nova de Lisboa, 2014.
- [26] I. Marques, G. Magalhães-Mota, F. Pires *et al.*, "Detection of traces of triclosan in water," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 421, pp. 142–147, 2017.
- [27] O. Ballard and A. L. Morrow, "Human milk composition: Nutrients and bioactive factors," *Boreal Environ. Res.*, vol. 60, no. 1, pp. 49–74, 2013.
- [28] K. F. Michaelsen, L. Skafté, J. H. Badsberg *et al.*, "Variation in macronutrients in human bank milk: Influencing factors and implications for human milk banking," *J. Pediatr. Gastroenterol. Nutr.*, vol. 11, no. 229–239, 1990.
- [29] B. Lönnerdal, "Infant formula and infant nutrition: Bioactive proteins of human milk and implications for composition of infant formulas," *Am. J. Clin. Nutr.*, vol. 99, no. 3, pp. 712–

717, 2014.

- [30] D. E. Bauman, I. H. Mather, R. J. Wall *et al.*, "Major advances associated with the biosynthesis of milk," *J. Dairy Sci.*, vol. 89, no. 4, pp. 1235–1243, 2006.
- [31] S. Sunarić, T. Jovanović, A. Spasić, M. Denić *et al.*, "Comparative analysis of the physicochemical parameters of breast milk, starter infant formulas and commercial cow milks in Serbia," *Acta Fac. Medicae Naissensis*, vol. 33, no. 2, pp. 101–108, 2016.
- [32] M. Adolfsson-Erici, M. Pettersson, J. Parkkonen *et al.*, "Triclosan, a commonly used bactericide found in human milk and in the aquatic environment in Sweden.," *Chemosphere*, vol. 46, no. 9–10, pp. 1485–9, Mar. 2002.
- [33] A. D. Dayan, "Risk assessment of triclosan [Irgasan®] in human breast milk," *Food Chem. Toxicol.*, vol. 45, no. 1, pp. 125–129, Jan. 2007.
- [34] M. T. Dinwiddie, P. D. Terry, and J. Chen, "Recent evidence regarding triclosan and cancer risk," *Int. J. Environ. Res. Public Health*, vol. 11, no. 2, pp. 2209–2217, Feb. 2014.
- [35] M. Allmyr, F. Harden, L. Toms *et al.*, "The influence of age and gender on triclosan concentrations in Australian human blood serum," *Sci. Total Environ.*, vol. 393, no. 1, pp. 162–167, Apr. 2008.
- [36] M. Allmyr, M. S. McLachlan, G. Sandborgh-Englund *et al.*, "Determination of triclosan as its pentafluorobenzoyl ester in human plasma and milk using electron capture negative ionization mass spectrometry," *Anal. Chem.*, vol. 78, no. 18, pp. 6542–6546, 2006.
- [37] J.-Y. Yoon, *Introduction to Biosensors*, 2nd ed. Springer, 2016.
- [38] R. S. Latha and P. K. Lakshmi, "Electronic tongue: An analytical gustatory tool.," *J. Adv. Pharm. Technol. Res.*, vol. 3, no. 1, pp. 3–8, 2012.
- [39] Y. Vlasov and A. Legin, "Non-selective chemical sensors in analytical chemistry: From 'electronic nose' to 'electronic tongue,'" *Fresenius. J. Anal. Chem.*, vol. 361, no. 3, pp. 255–260, Jun. 1998.
- [40] M. Ferreira, A. Riul, K. Wohnrath, F. J. Fonseca *et al.*, "High-performance taste sensor made from Langmuir-Blodgett films of conducting polymers and a ruthenium complex," *Anal. Chem.*, vol. 75, no. 4, pp. 953–955, Feb. 2003.
- [41] A. Riul, C. A. R. Dantas, C. M. Miyazaki *et al.*, "Recent advances in electronic tongues," *Analyst*, vol. 135, no. 10, pp. 2481–2495, 2010.
- [42] E. Chen, "Thin film deposition," *Applied Physics 298r*, 2004. [Online]. Available: [http://www.mrsec.harvard.edu/education/ap298r2004/Erli chenFabrication II - Deposition-1.pdf](http://www.mrsec.harvard.edu/education/ap298r2004/Erli%20chenFabrication%20II%20-%20Deposition-1.pdf).
- [43] G. Hammett, "Introduction to Plasma Physics : A 1-hour taste of key concepts & results for astrophysics graduate students," 2010. .
- [44] "Capítulo 1 - Descrição das técnicas experimentais." [Online]. Available: [https://repositorium.sdum.uminho.pt/bitstream/1822/818/3/Capítulo 1.pdf](https://repositorium.sdum.uminho.pt/bitstream/1822/818/3/Capítulo%201.pdf).
- [45] "Capítulo 1 - Pulverização Catódica," 2011. [Online]. Available: <https://repositorium.sdum.uminho.pt/bitstream/1822/3543/6/5-CAP1.pdf>.
- [46] A. I. B. Rovisco, "Monitorização e Otimização da Deposição de Filmes de Óxidos Mistos

- por RF- Sputtering,” Dissertação de Mestrado, Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade Nova de Lisboa, 2012.
- [47] P. J. Kelly and R. D. Arnell, “Magnetron sputtering: a review of recent developments and applications,” *Vacuum*, vol. 56, no. 3, pp. 159–172, 2000.
 - [48] “Capítulo 2 – Deposição física de Vapores / Pulverização.” [Online]. Available: [http://repositorium.sdum.uminho.pt/bitstream/1822/3280/3/Capítulo 2.pdf](http://repositorium.sdum.uminho.pt/bitstream/1822/3280/3/Capítulo%202.pdf).
 - [49] R. Bosco, J. Van Den Beucken, S. Leeuwenburgh *et al.*, “Surface engineering for bone implants: A trend from passive to active surfaces,” *Coatings*, vol. 2, no. 4, pp. 95–119, Jul. 2012.
 - [50] E. Barsoukov and J. R. Macdonald, *Impedance Spectroscopy Theory, Experiment, and Applications*. 2005.
 - [51] D. L. Chinaglia, G. Gozzi, R. A. M. Alfaro *et al.*, “Espectroscopia de impedância no laboratório de ensino,” *Rev. Bras. Ensino Física*, vol. 30, no. 4, pp. 4504-1-4504–9, 2008.
 - [52] The Editors of Encyclopaedia Britannica, “Electrical impedance | physics | Britannica.com.” [Online]. Available: <https://www.britannica.com/science/electrical-impedance>. [Accessed: 13-Feb-2019].
 - [53] A. A. Circuits, “Review of R, X, and Z : Reactance And Impedance -- R, L, And C,” *Lessons in Electric Circuits*. [Online]. Available: <https://www.allaboutcircuits.com/textbook/alternating-current/chpt-5/review-of-r-x-and-z/>. [Accessed: 14-Feb-2019].
 - [54] Electrical4U, “Tan Delta Test | Loss Angle Test | Dissipation Factor Test,” 2019. [Online]. Available: <https://www.electrical4u.com/tan-delta-test-loss-angle-test-dissipation-factor-test/>. [Accessed: 14-Feb-2019].
 - [55] R. Hubbard, “P-Values,” in *International Encyclopedia of Statistical Science*, 2011, pp. 1047–1149.
 - [56] “Metrohm DropSens Interdigitated Electrodes/ Microelectrodes.” [Online]. Available: http://www.dropsens.com/en/interdigitated_electrodes.html. [Accessed: 20-Feb-2019].
 - [57] DropSens, “Ref . G-IDEAU5 G-IDEAU10,” p. 33428.
 - [58] M. DropSens, “InterDigitated Electrodes on Glass Substrate.” .
 - [59] Mosaic, “Calculating Electrolyte Conductivity Sensor Cell Constant for Microfabricated Planar Interdigitated Electrode Array, Conductivity Cell Constant,” *Web Mosaic Industries*. [Online]. Available: <http://www.mosaic-industries.com/embedded-systems/instrumentation/conductivity-meter/microfabricated-planar-interdigitated-electrodes-cell-constant>. [Accessed: 20-Feb-2019].
 - [60] M. C. Zaretsky, L. Mouayad, and J. R. Melcher, “Continuum Properties from Interdigital Electrode Dielectrometry,” *IEEE Trans. Electr. Insul.*, vol. 23, no. 6, pp. 897–917, Dec. 1988.
 - [61] A. Guiseppi-Elie, “Measuring Electrical Materials Properties Using Microfabricated Interdigitated Microsensor Electrodes (IMEs) and Independently Addressable Microband Electrodes (IAMEs).”

- [62] B. D. Malhotra and C. M. Pandey, *Biosensors : fundamentals and applications*. Smithers Rapra Technology Ltd, 2017.
- [63] S. Iijima, "Helical microtubules of graphitic carbon," *Nature*, vol. 354, no. 6348, pp. 56–58, Nov. 1991.
- [64] G. Cirillo, S. Hampel, F. Puoci *et al.*, "Carbon nanotubes – imprinted polymers: Hybrid materials for analytical applications," in *Materials Science and Technology*, InTech, 2012.
- [65] S. Higson, *Biosensors for Medical Applications*. Woodhead Publishing Limited, 2012.
- [66] I. V. Zaporotskova, N. P. Boroznina, Y. N. Parkhomenko *et al.*, "Carbon nanotubes: Sensor properties. A review," *Mod. Electron. Mater.*, vol. 2, no. 4, pp. 95–105, 2016.
- [67] T. Kuilla, S. Bhadra, D. Yao *et al.*, "Recent advances in graphene based polymer composites," *Prog. Polym. Sci.*, vol. 35, no. 11, pp. 1350–1375, 2010.
- [68] N. Singh, K. K. Reza, M. A. Ali *et al.*, "Self assembled DC sputtered nanostructured rutile TiO₂ platform for bisphenol A detection," *Biosens. Bioelectron.*, vol. 68, pp. 633–641, 2015.
- [69] M. Azahar Ali, S. Srivastava, P. Solanki *et al.*, "Nanostructured anatase-titanium dioxide based platform for application to microfluidics cholesterol biosensor," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 101, no. 8, pp. 1–5, 2012.
- [70] P. I. Custódio, "Desenvolvimento de heterojunções híbridas nanoestruturadas para aplicação em células solares," Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade Nova de Lisboa, 2016.
- [71] C. Teixeira, "Funcionalização de polímeros por plasma frio para aplicação em ortopedia," Dissertação de Mestrado, Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade Nova de Lisboa, 2018.
- [72] S. Sérgio, M. E. Melo Jorge, M. L. Coutinho *et al.*, "Spectroscopic studies of anatase TiO₂ thin films prepared by DC reactive magnetron sputtering," *Chem. Phys. Lett.*, vol. 508, no. 1–3, pp. 71–75, 2011.
- [73] Sigma-Aldrich, "Poly(allylamine hydrochloride) average Mw 50,000." [Online]. Available: <https://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/aldrich/283223?lang=pt®ion=PT>. [Accessed: 22-Feb-2019].
- [74] Y. Yang, C. Han, B. Jiang *et al.*, "Graphene-based materials with tailored nanostructures for energy conversion and storage," *Mater. Sci. Eng. R Reports*, vol. 102, pp. 1–72, 2016.
- [75] I. C. C. Assunção, "Desenvolvimento de Dispositivos Orgânicos de Óxido de Grafeno para Conversão de Energia Solar," Dissertação de Mestrado, Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade Nova de Lisboa, 2016.
- [76] Sigma-Aldrich, "Graphene oxide 2 mg mL, dispersion in H₂O." .
- [77] O. N. Oliveira Jr., M. Raposo, and A. Dhanabalan, "Langmuir-Blodgett and self-assembled polymeric films," in *Handbook of Surfaces and Interfaces of Materials*, vol. 4, 2001, pp. 1–63.
- [78] G. Decher and J. Schmitt, "Fine-Tuning of the film thickness of ultrathin multilayer films composed of consecutively alternating layers of anionic and cationic polyelectrolytes,"

- Prog. Colloid Polym. Sci.*, vol. 89, pp. 160–164, 1992.
- [79] S. Analytical, “1296A | Dielectric Interface | Solartron Analytical.” [Online]. Available: <https://www.ameteksi.com/products/materials-testing-systems/1296a-dielectric-interface>. [Accessed: 25-Feb-2019].
 - [80] A. Lindström, I. J. Buerge, T. Poiger, P. A. Bergqvist, M. D. Müller, and H. R. Buser, “Occurrence and environmental behavior of the bactericide triclosan and its methyl derivative in surface waters and in wastewater,” *Environ. Sci. Technol.*, vol. 36, no. 11, pp. 2322–2329, 2002.
 - [81] Aptababy, “Leite para Lactentes Aptamil 1 | Aptababy.” [Online]. Available: <https://www.aptababy.com.pt/leite-infantil/leite-para-lactentes-aptamil-1>. [Accessed: 22-Jan-2019].
 - [82] Yokogawa Electric Corporation, “Understanding Ultrapure Water and the Difficulties with PH Measurement,” 2015. [Online]. Available: www.yokogawa.com/library/resources/white-papers/understanding-ultrapure-water-and-the-difficulties-with-ph-measurement.
 - [83] S. Almada, “4_trimestre_2018.pdf,” 2018. [Online]. Available: http://www.smasalmada.pt/documents/756413/4158624/4_trimestre_2018/2aa67410-71ed-4272-9ff0-cd29d4812eda.
 - [84] Lenntech, “Water conductivity,” 2009. [Online]. Available: <https://www.lenntech.com/applications/ultrapure/conductivity/water-conductivity.htm>. [Accessed: 23-Jan-2019].
 - [85] E. H. Division, “Triclosan and Drinking Water,” *Clean Water Land & Legacy Amendment*, 2014. [Online]. Available: <https://www.health.state.mn.us/communities/environment/risk/docs/guidance/dwec/triclosaninfo.pdf>.
 - [86] F. H. Morriss, E. D. Brewer, S. B. Spedale *et al.*, “Relationship of human milk pH during course of lactation to concentrations of citrate and fatty acids.,” *Pediatrics*, vol. 78, no. 3, pp. 458–64, Sep. 1986.
 - [87] Z. Zou, S. Lee, and C. H. Ahn, “A polymer microfluidic chip with interdigitated electrodes arrays for simultaneous dielectrophoretic manipulation and impedimetric detection of microparticles,” *IEEE Sens. J.*, vol. 8, no. 5, pp. 527–535, 2008.

Anexo 1: Ficha de Segurança do PAH, da Sigma-Aldrich

Poly(allylamine hydrochloride) average Mw 50,000 | Sigma-Aldrich

<https://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/aldrich/283223?lang=pt>

Portugal Início 283223 - Poly(allylamine hydrochloride)

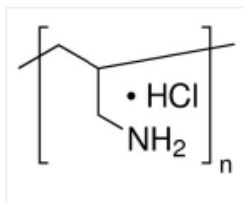
SIGMA-ALDRICH

283223 Sigma-Aldrich

Poly(allylamine hydrochloride)

average Mw 50,000

Synonym: PAA HCl, PAH

CAS Number 71550-12-4 | Linear Formula $[\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_2\text{NH}_2 \cdot \text{HCl})]_n$ | EC Number 415-050-2 | MDL number MFCD00084396 | PubChem Substance ID 248570947

SDS Specification Sheet (PDF)

[Similar Products](#)

SKU - Tamanho da Embalagem/Disponibilidade	Preço (EUR)	Quantidade
283223-1G	Previsão de entrega em 28.03.19	49.00 0
283223-5G	Previsão de entrega em 29.03.19	171.00 0
283223-25G	Previsão de entrega em 24.05.19	620.00 0

[Bulk orders?](#)[ADICIONAR AO CARRINHO](#)**Propriedades**

Related Categories

Cationic Polyelectrolytes, Hydrophilic Polymers, Materials Science, Micro/NanoElectronics, Poly(allylamine hydrochloride), Mais...

mol wt average Mw 50,000

Descrição**Application**Used to make redox hydrogel-modified electrodes for measuring enzyme responses.^[1]**Other Notes**

May contain up to ≤10% residual monomer.

Packaging

1, 5, 25 g in glass bottle

The polyelectrolyte poly(allylamine hydrochloride) has been used in the preparation of an antireflective coating consisting of alternating layers of poly(allylamine hydrochloride) and silica nanoparticles

Informação de Segurança

Symbol



GHS07

Signal word

Warning

Hazard statements

H302-H317

Precautionary statements

P280

Personal Protective Equipment

dust mask type N95 (US), Eyeshields, Faceshields, Gloves

RIDADR

NONH for all modes of transport

WGK Germany

1

Documentos

Certificado de Análise

Inserir No. Lote



Certificado de Origem

Inserir No. Lote

[Cotação-Pedido de Produtos à Granel](#)[Especificação Técnica](#)[SDS](#)[Structure Search](#)

Anexo 2: Ficha de Segurança do Óxido de Grafeno, da Sigma-Aldrich

Graphene oxide 4 mg/mL, dispersion in H₂O | Sigma-Aldrich

<https://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/aldrich/777676?lang=pt>

Portugal Início 777676 - Graphene oxide

SIGMA-ALDRICH

777676 Sigma-Aldrich

Graphene oxide

4 mg/mL, dispersion in H₂O

Synonym: GO dispersion in H₂O

Linear Formula C₂O₂H₂



SDS Specification Sheet (PDF)

Similar Products

SKU - Tamanho da Embalagem	Disponibilidade	Preço (EUR)	Quantidade
777676-50ML	Existe apenas 2 em estoque (em breve haverá mais disponível) - DE	351.00	0
777676-200ML	Existe apenas 3 em estoque (em breve haverá mais disponível) - DE	735.00	0

Bulk orders?

ADICIONAR AO CARRINHO

Propriedades

Related Categories	3D Printing Materials for Research and Development, Carbon Nanomaterials, Graphene Oxide, Graphene and Graphene Oxide, Materials Science, Mais...
description	dispersibility: Polar solvents monolayer content (measured in 0.6mg/mL): >96%
InChI Key	VTWITIAIMADGRM-UHFFFAOYSA-N
form	dispersion in H ₂ O
concentration	4 mg/mL

Descrição

Packaging
50, 200 mL in glass bottle

Application

GO may be used as a delivery mechanism to control dosage of bone morphogenetic protein-2, for bone regeneration.^[1] It may be used to fabricate graphene based transparent conductive electrodes.^[2] It is attractive for use in electronic devices. In addition to being components in electronic devices, GO and rGO have been used in nanocomposite materials, polymer composite materials, energy storage, biomedical applications, catalysis and as a surfactant.

Informação de Segurança

RIDADR

NONH for all modes of transport

Documentos

Certificado de Análise

Inserir No. Lote



Cotação-Pedido de Produtos à Granel

Especificação Técnica

Certificado de Origem

Inserir No. Lote



SDS

Structure Search



Anexo 3: Ficha de Segurança do Triclosan, da Sigma-Aldrich

triclosan certified reference material, TraceCERT® | Sigma-Aldrich

<https://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/sial/93453?lang=pt®>

Portugal Início 93453 - Triclosan

SIGMA-ALDRICH

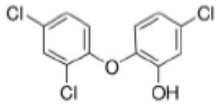
93453 Sigma-Aldrich

Triclosan

certified reference material, TraceCERT®

Synonym: 5-Chloro-2-(2,4-dichlorophenoxy)phenol, Irgasan

CAS Number 3380-34-5 | Empirical Formula (Hill Notation) $C_{12}H_7Cl_3O_2$ | Molecular Weight 289.54 | Beilstein Registry Number 2057142 | EC Number 222-182-2 |
MDL number MFCD00800982 | PubChem Substance ID 329779233



SDS [Similar Products](#)

SKU - Tamanho da Embalagem	Disponibilidade	Preço (EUR)	Quantidade
93453-100MG	Existe apenas 5 em estoque (em breve haverá mais disponível) - DE	55.00	0

[Bulk orders?](#) [ADICIONAR AO CARRINHO](#)

Propriedades

grade	certified reference material
InChI Key	XIEGLJNVKPYRCS-UHFFFAOYSA-N
grade	TraceCERT®
shelf life	limited shelf life, expiry date on the label

Descrição

Application

A component of cefsulodin-irgasan-novobiocin selection medium for *Yersinia*, a human pathogen that may contaminate animal-source food products. Because of its low antigenicity, irgasan is also a component of many antibacterial consumer products.

Biochemistry/ACTIONS

Irgasan is a broad spectrum antimicrobial agent. It is an inhibitor of the enoyl-ACP (acyl-carrier protein) reductase component of type II fatty acid synthase (FAS-II) in bacteria and *Plasmodium*. It also inhibits mammalian fatty acid synthase (FASN), and may have anticarcinogenic activity.

General description

This certified reference material (CRM) is produced and certified in accordance with **ISO/IEC 17025** and **ISO 17034 (ISO Guide 34)**. This CRM is traceable to primary material from an NMI, e.g. NIST or NMIJ. Certified content by quantitative NMR incl. uncertainty and expiry date are given on the certificate. Download your certificate at: <http://www.sigmaaldrich.com>.

Legal Information

TraceCERT® is a registered trademark of Sigma-Aldrich Co. LLC

Informação de Segurança

Symbol	  GHS07, GHS09
Signal word	Warning
Hazard statements	H315-H319-H410
Precautionary statements	P305 + P351 + P338

Documentos

Certificado de Análise

Inserir No. Lote

Cotação-Pedido de Produtos à Granel

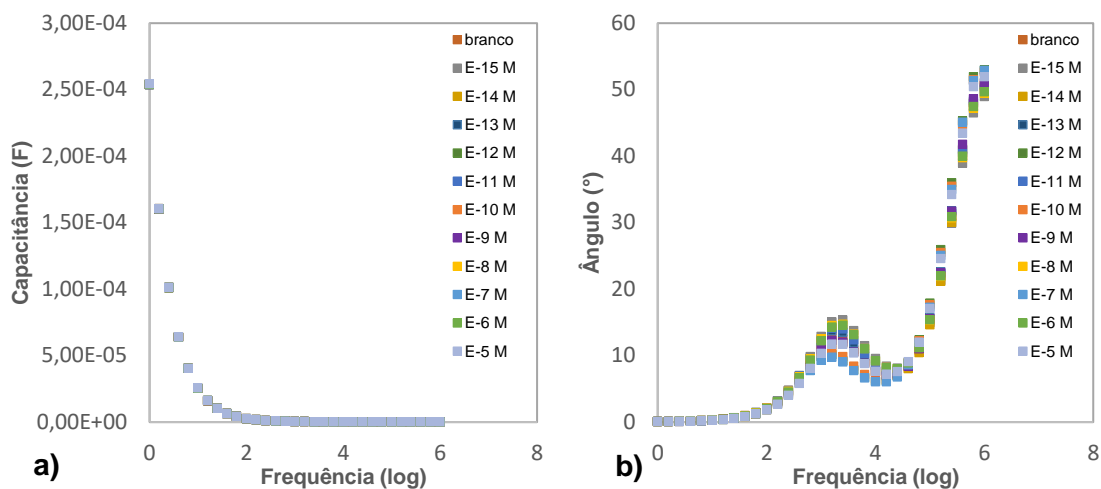
SDS

Structure Search

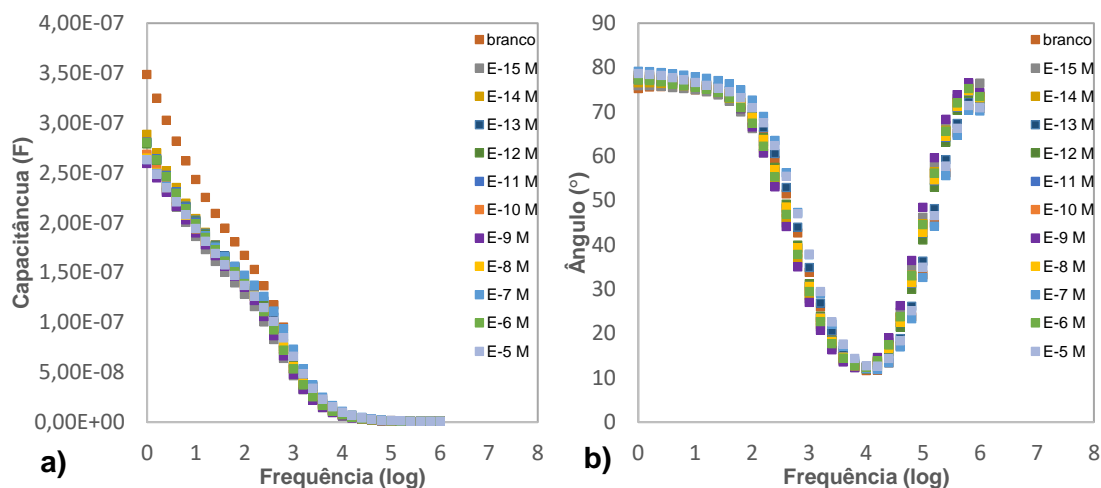


Anexo 4: Representações gráficas de a) capacitância e b) ângulo de perdas em função do logaritmo da frequência, para concentrações de TCS entre 0 M e 10^{-5} M

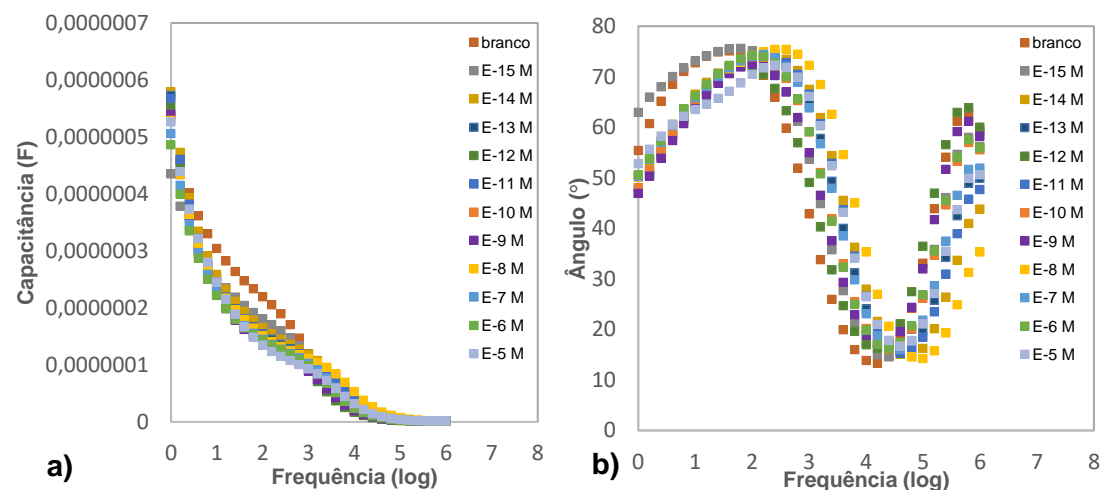
- Água ultrapura, sensor G-IDEAU5 sem filme



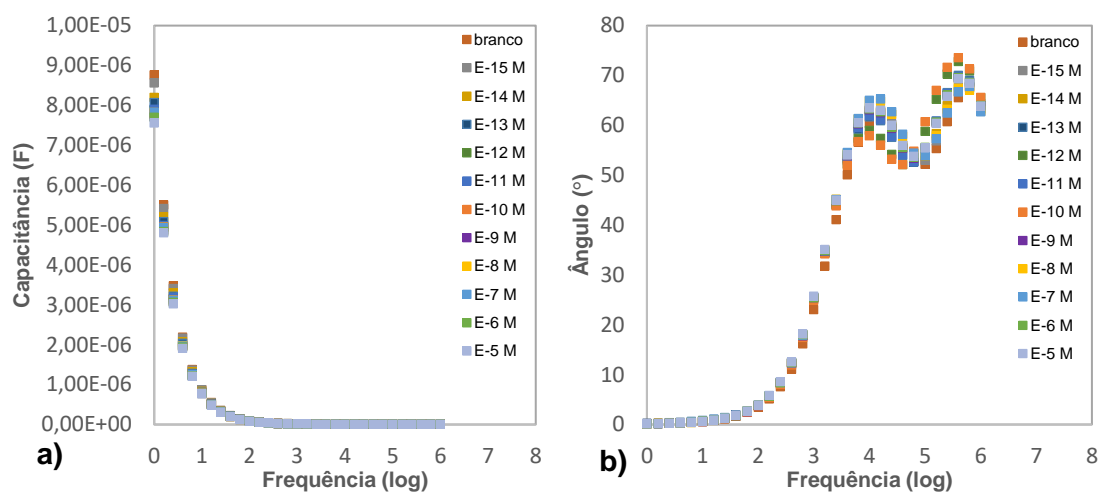
- Água ultrapura, sensor G-IDEAU10 sem filme



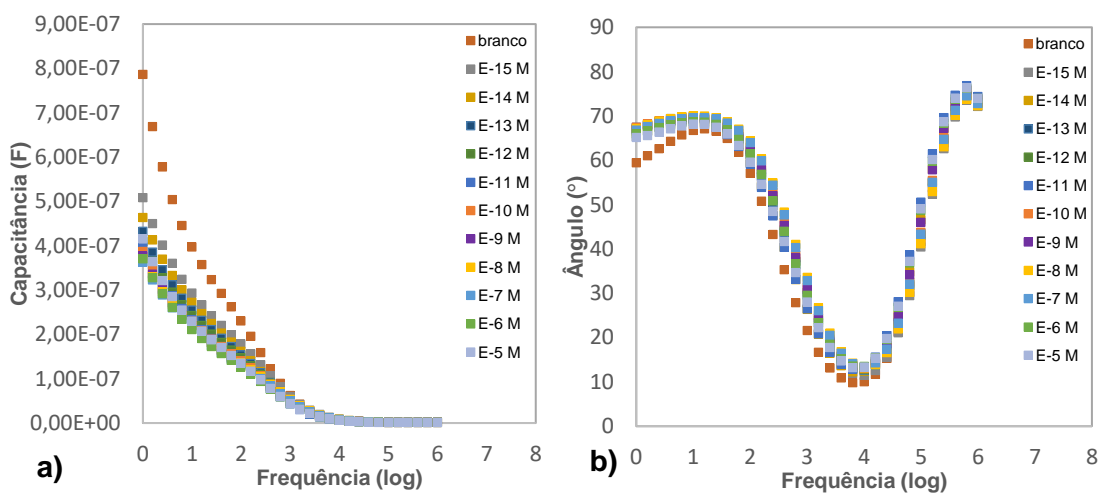
- Água ultrapura, sensor G-IDEAU5 MWCNTs 25 W 20 min



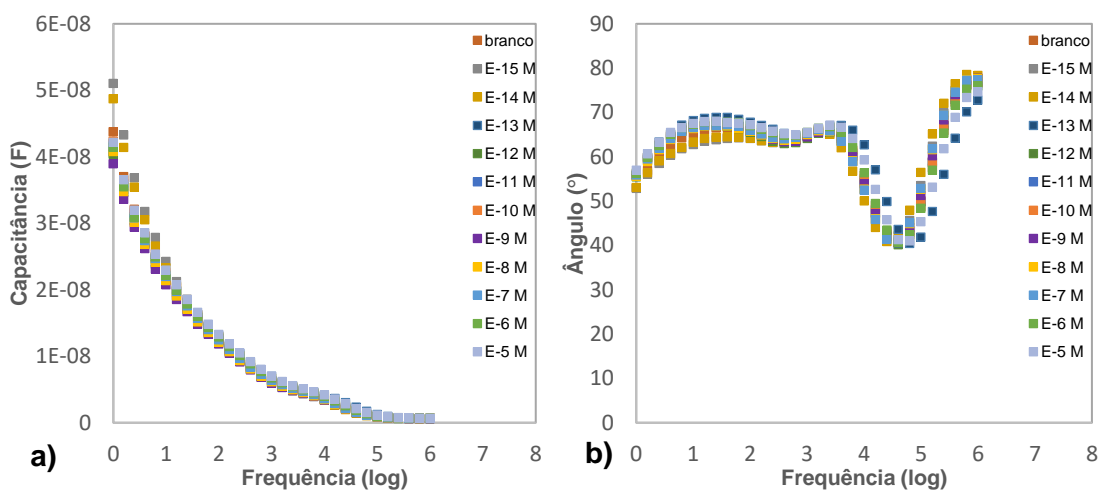
- Água ultrapura, sensor G-IDEAU5 MWCNTs 75 W 30 min



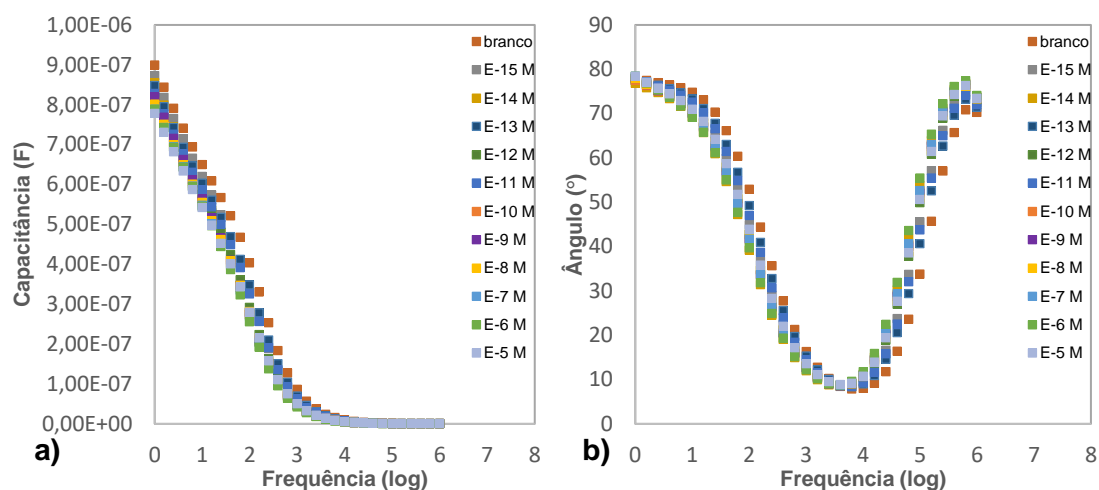
- Água ultrapura, sensor G-IDEAU10 MWCNTs 30 W 20 min



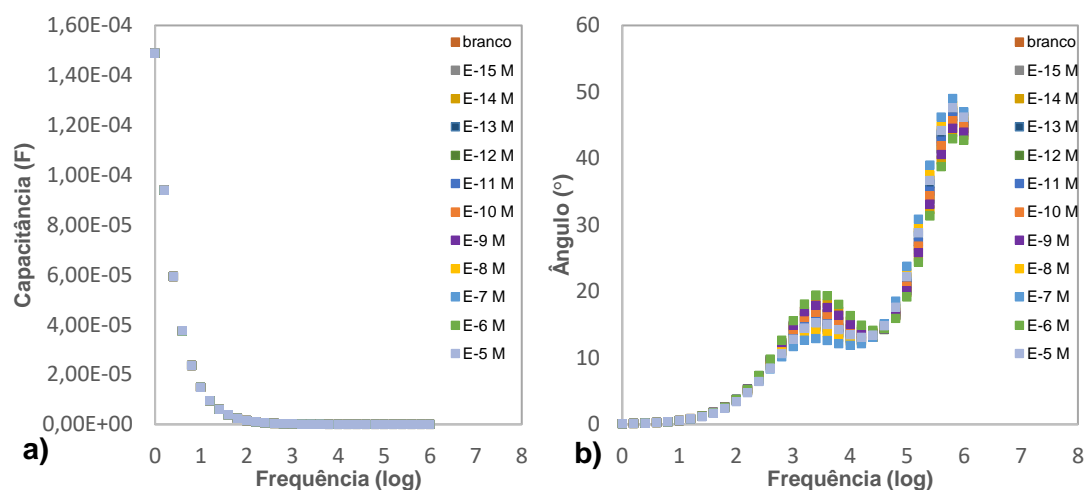
- Água ultrapura, sensor G-IDEAU10 MWCNTs 85 W 30 min



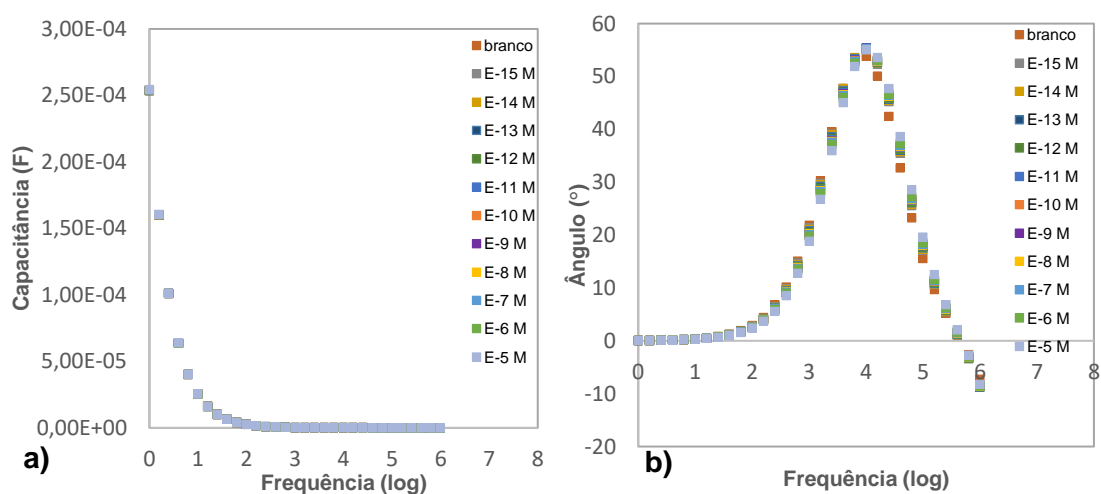
- Água ultrapura, sensor G-IDEAU10 TiO₂



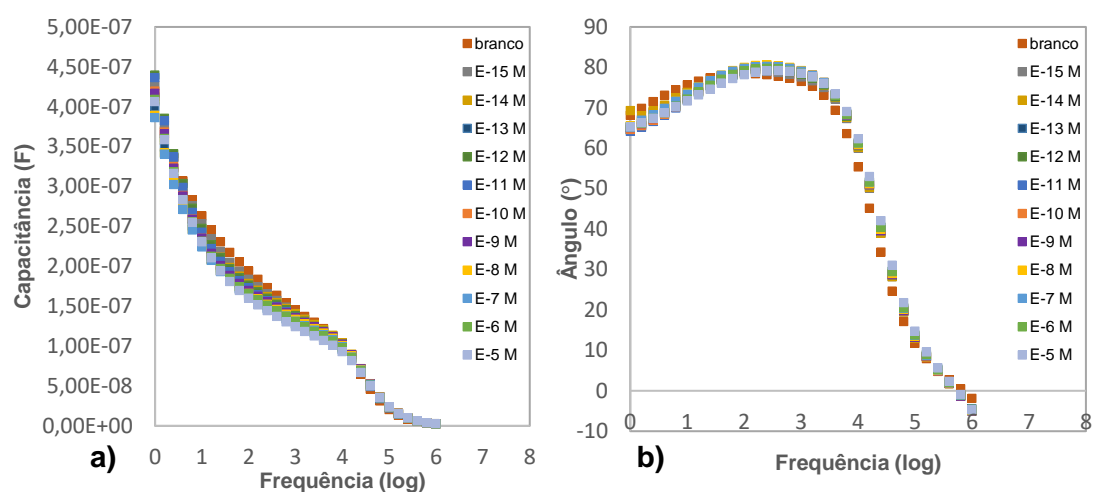
- Água ultrapura, sensor G-IDEAU5 PAH/OG



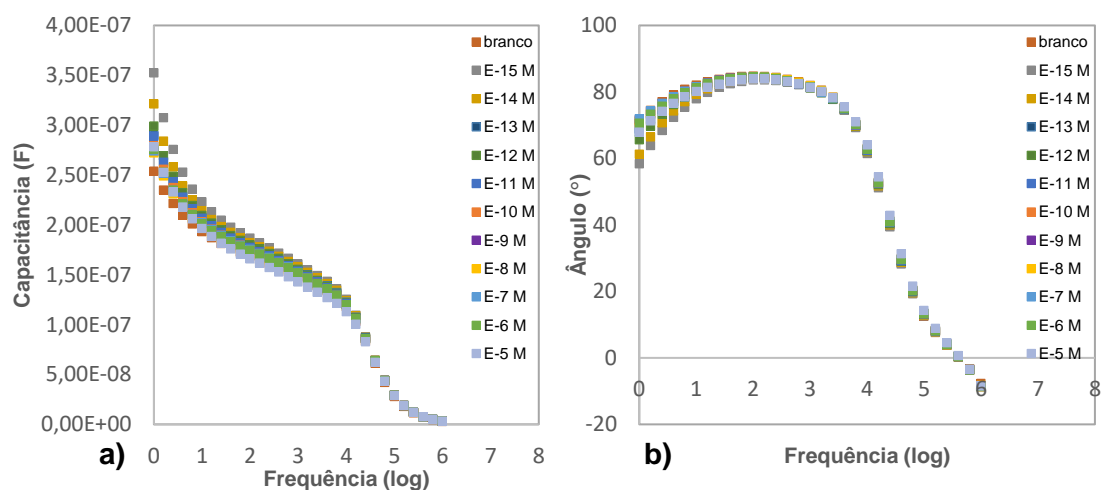
- Água da torneira, sensor G-IDEAU5 sem filme



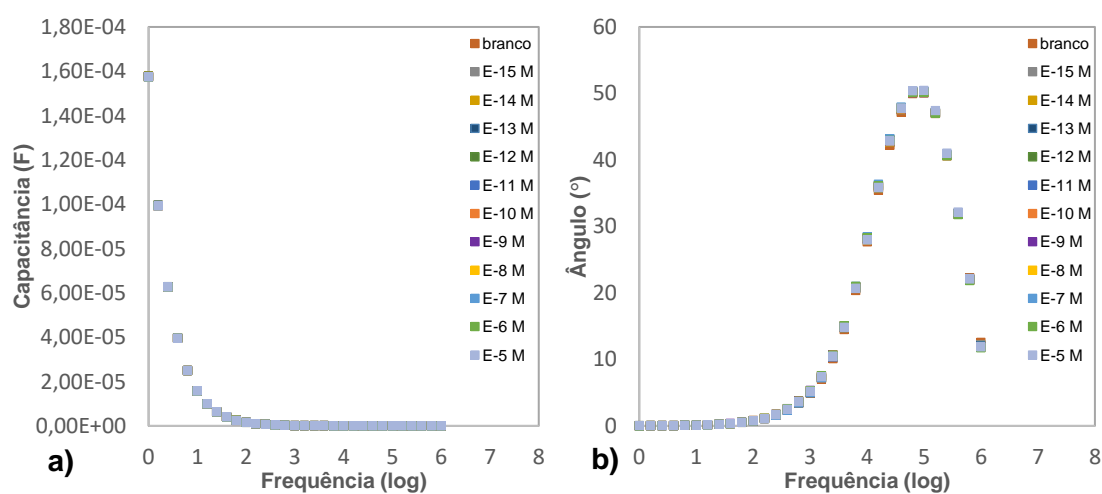
- Água da torneira, sensor G-IDEAU10 sem filme



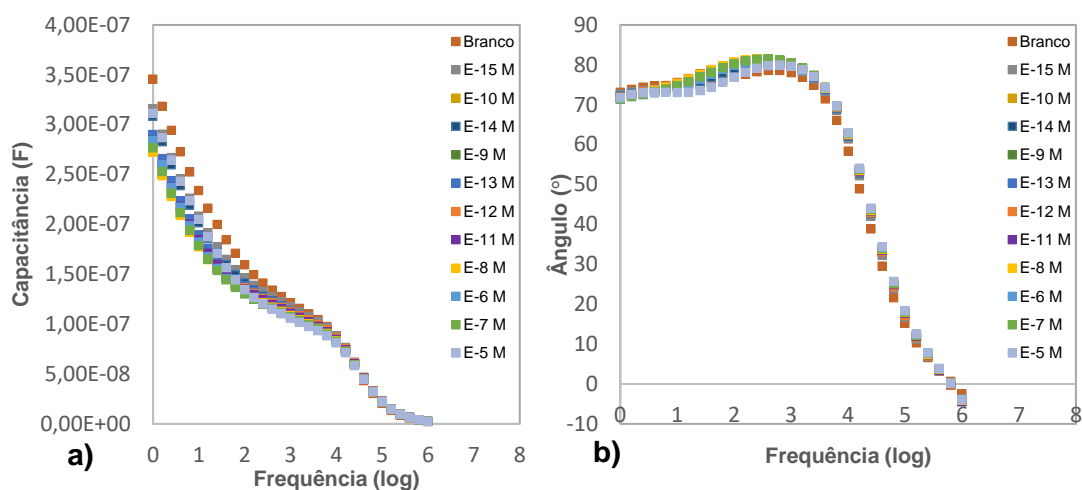
- Água da torneira, sensor G-IDEAU5 MWCNTs 25 W 20 min



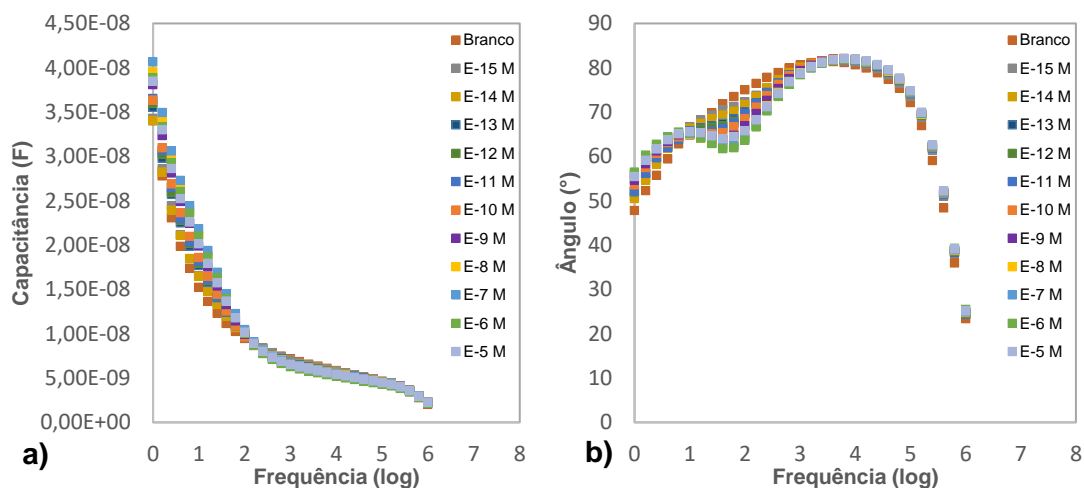
- Água da torneira, sensor G-IDEAU5 MWCNTs 75 W 30 min



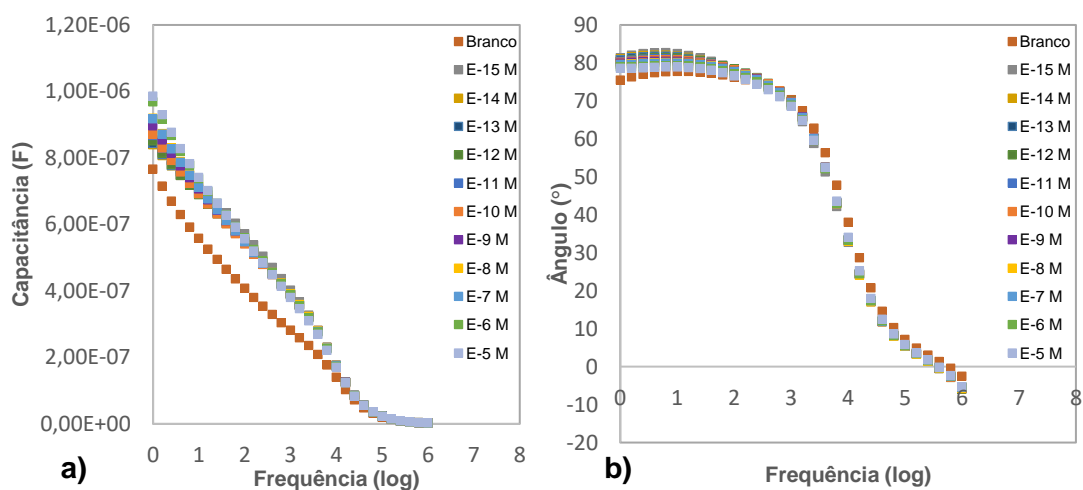
- Água da torneira, sensor G-IDEAU10 MWCNTs 30 W 20 min



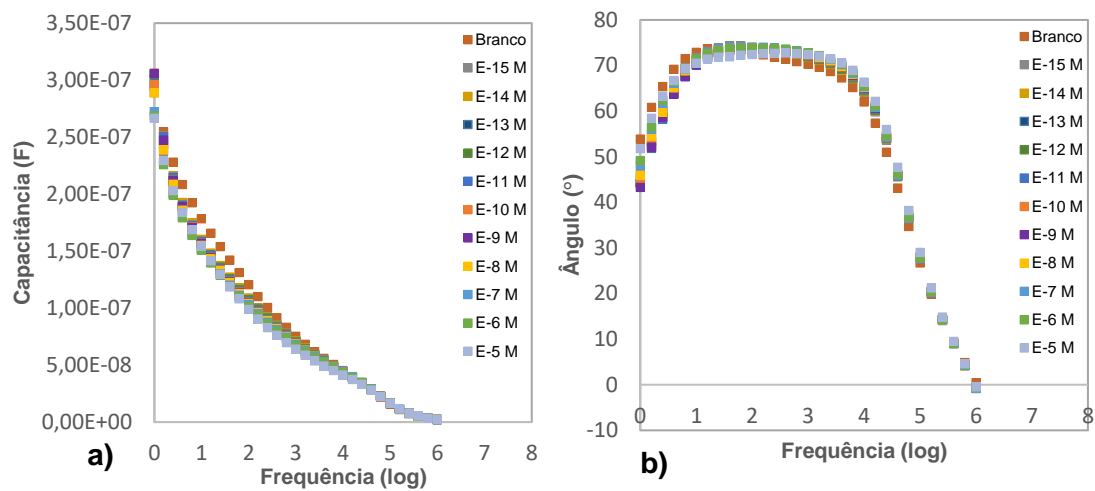
- Água da torneira, sensor G-IDEAU10 MWCNTs 85 W 30 min



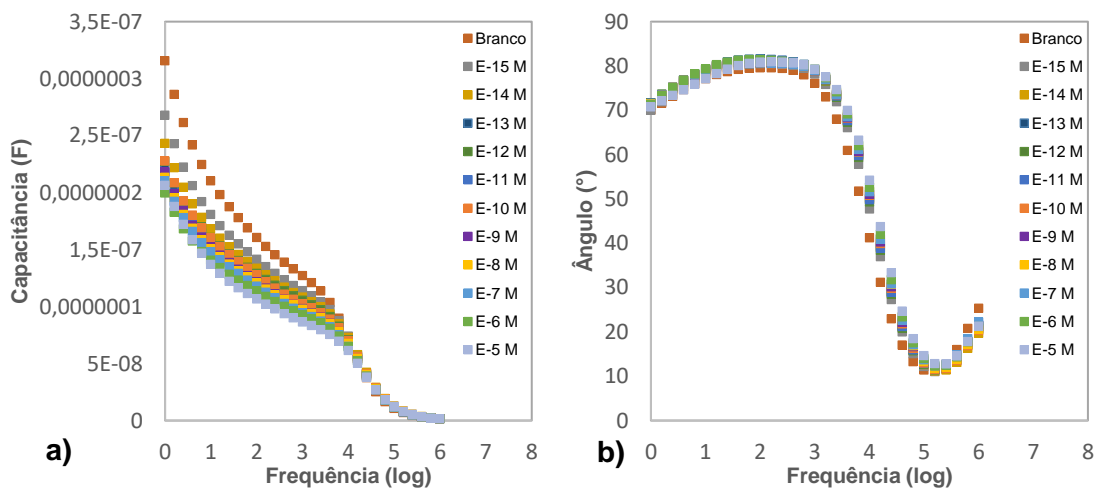
- Água da torneira, sensor G-IDEAU10 TiO₂



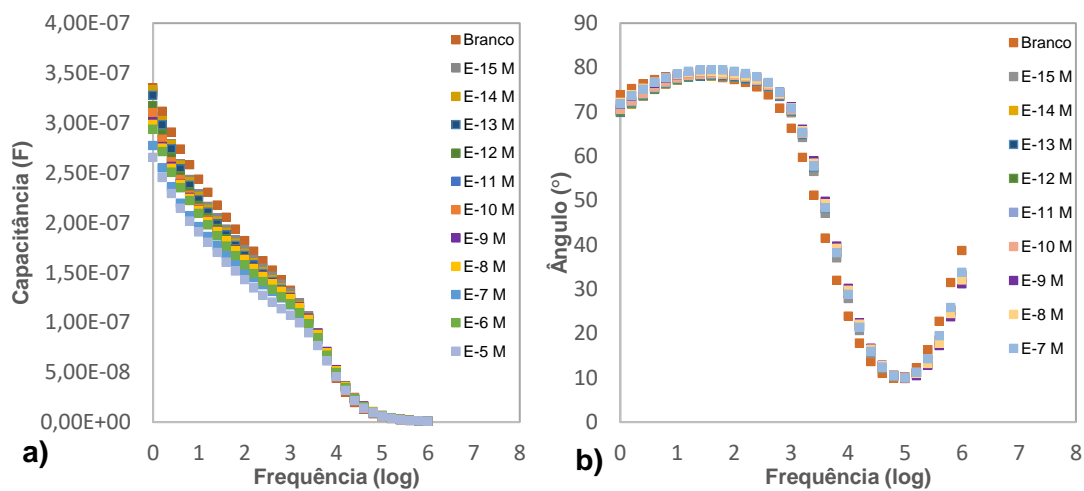
- Água da torneira, sensor G-IDEAU5 PAH/OG



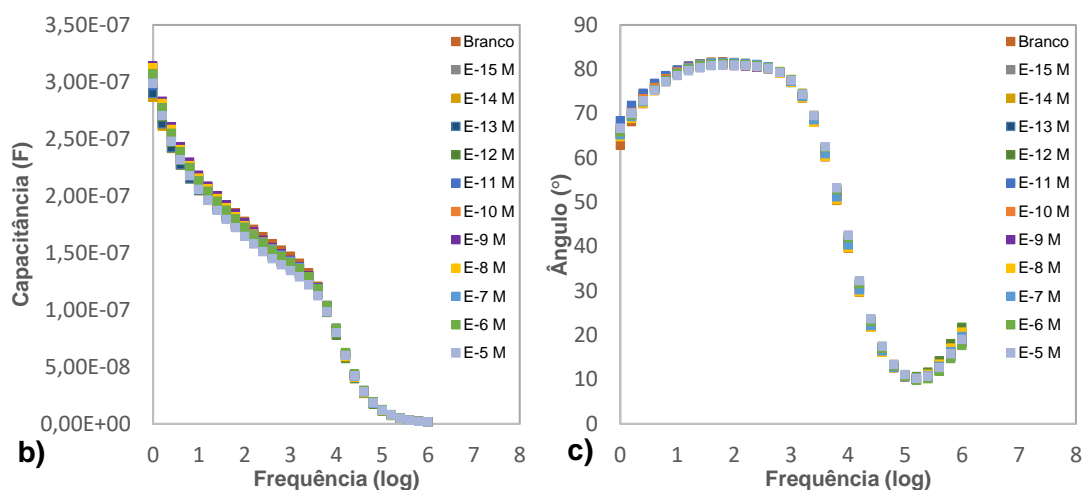
- Água Luso, sensor G-IDEAU5 sem filme



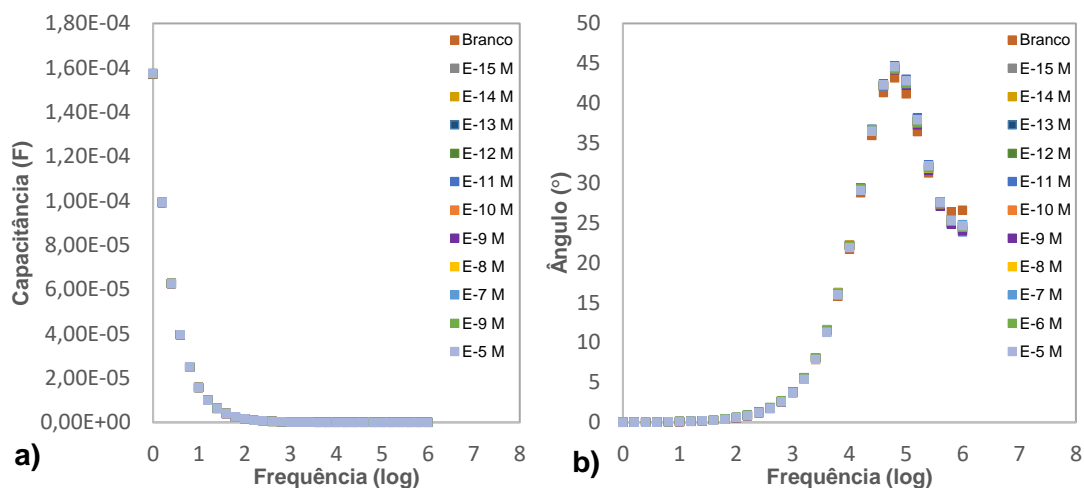
- Água Luso, sensor G-IDEAU10 sem filme



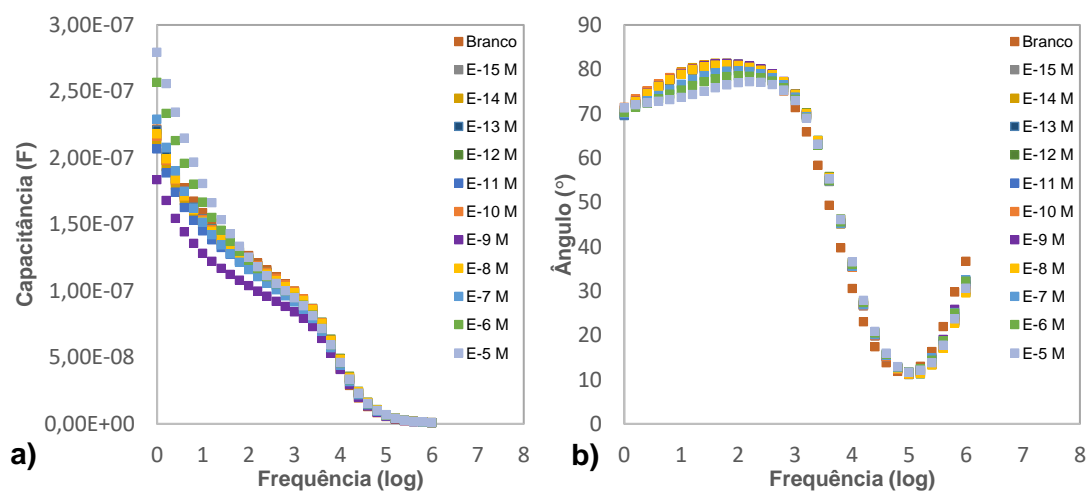
- Água Luso, sensor G-IDEAU5 MWCNTs 25 W 20 min



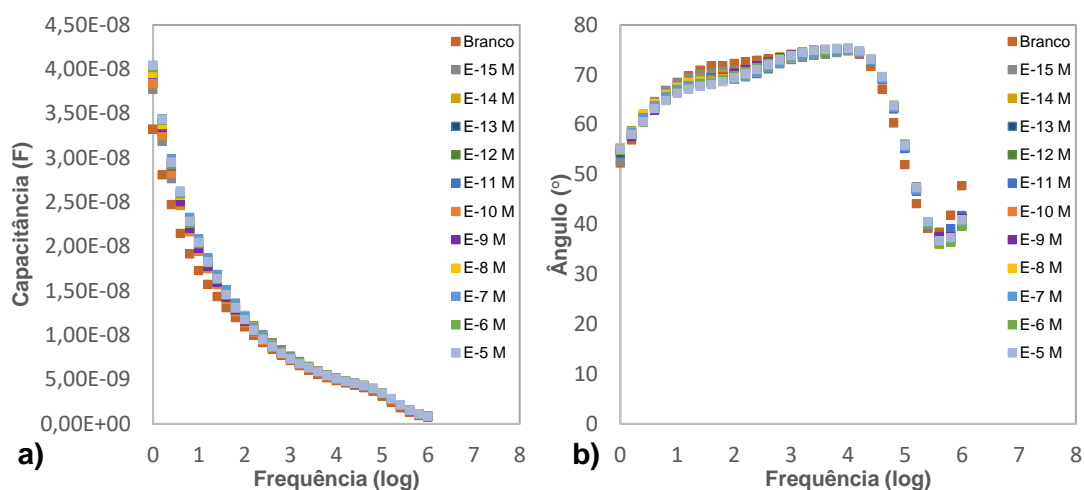
- Água Luso, sensor G-IDEAU5 MWCNTs 75 W 30 min



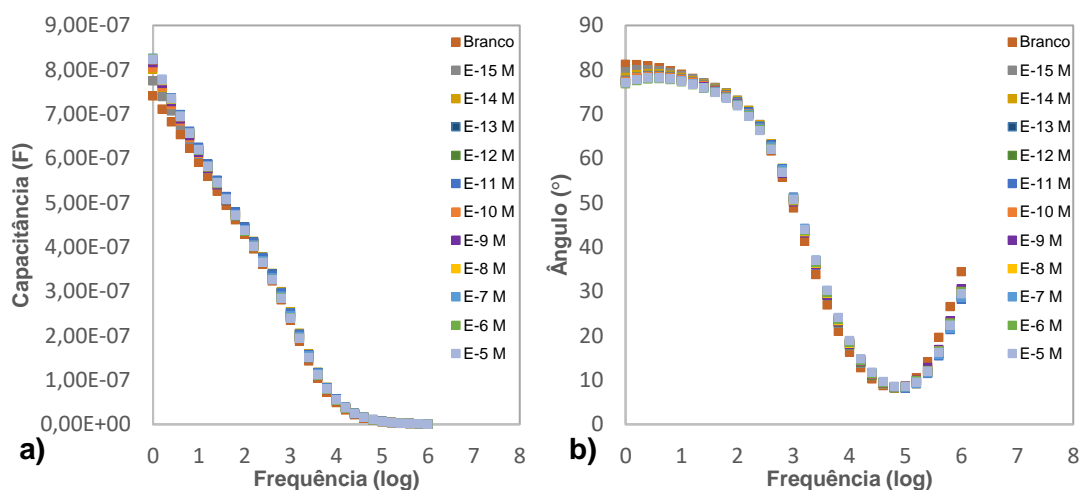
- Água Luso, sensor G-IDEAU10 MWCNTs 30 W 20 min



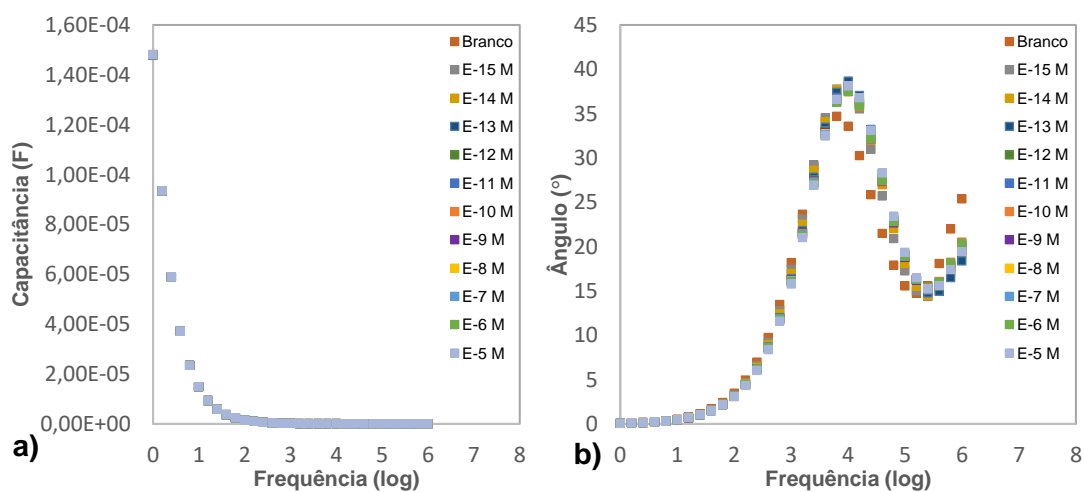
- Água Luso, sensor G-IDEAU10 MWCNTs 85 W 30 min



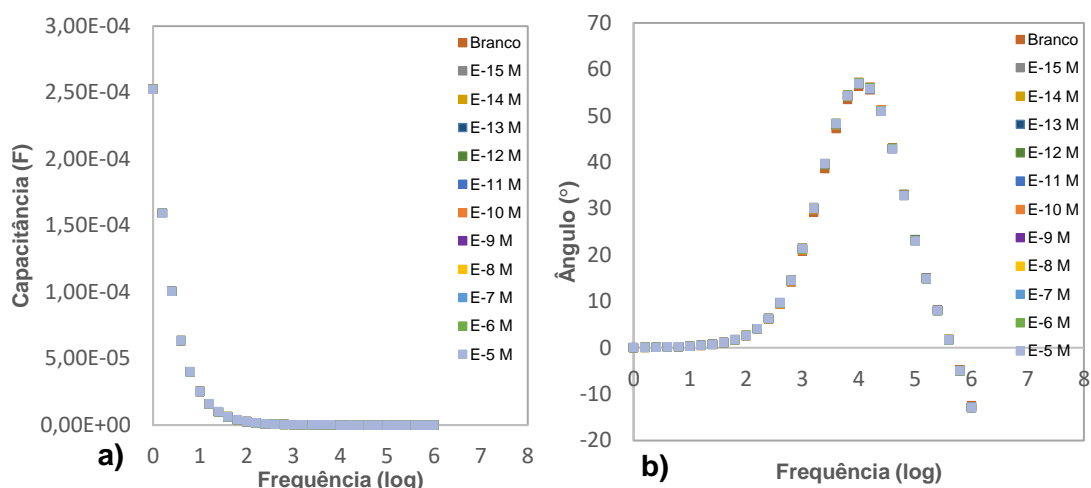
- Água Luso, sensor G-IDEAU10 TiO₂



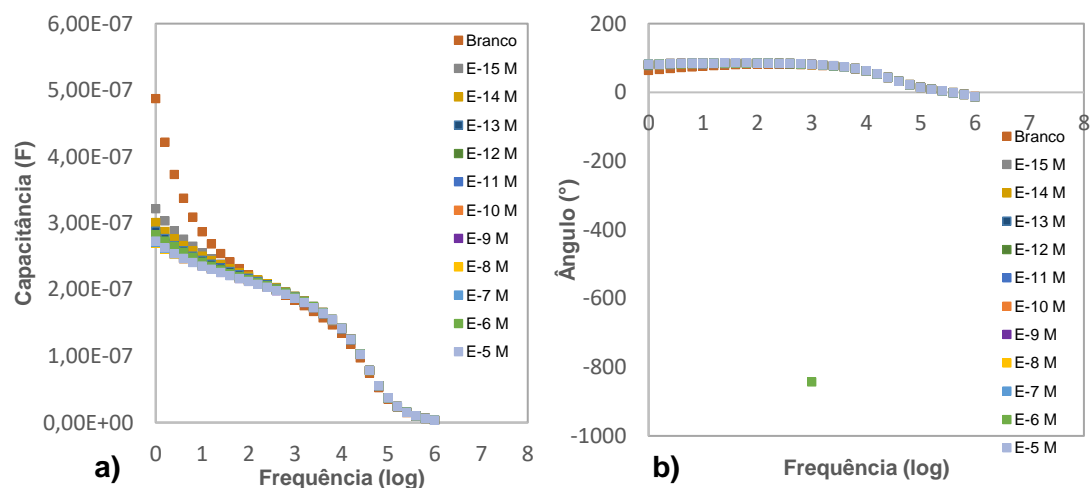
- Água Luso, sensor G-IDEAU5 PAH/OG



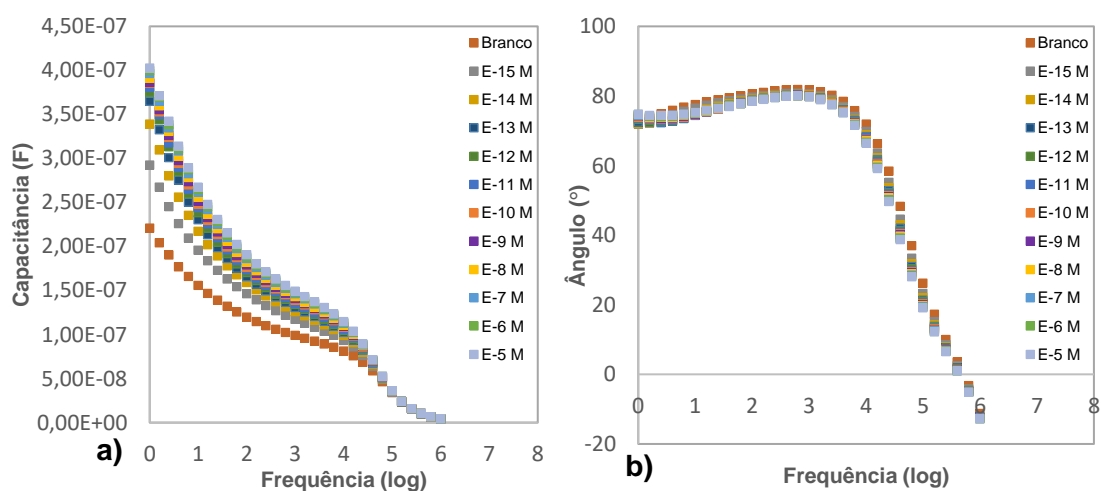
- Leite, sensor G-IDEAU5 sem filme



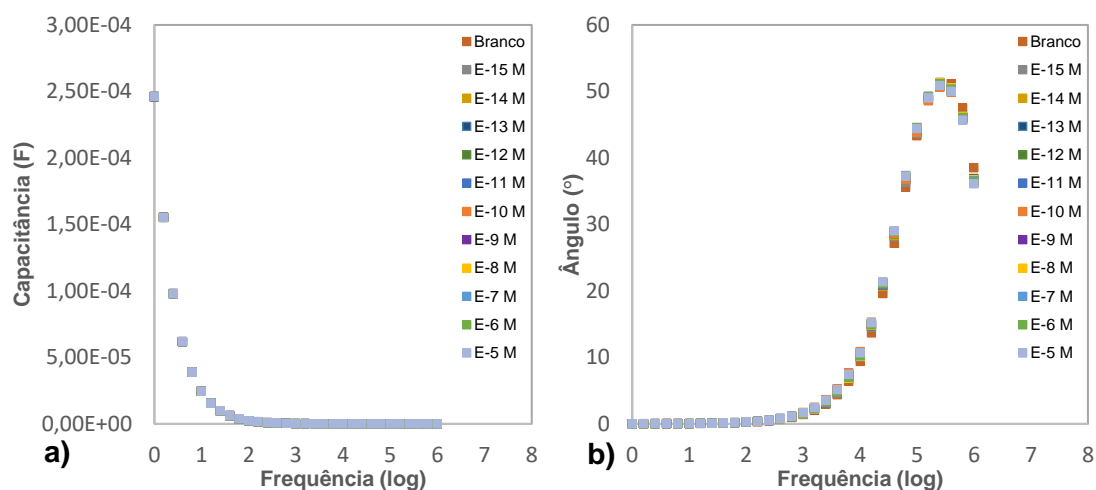
- Leite, sensor G-IDEAU10 sem filme



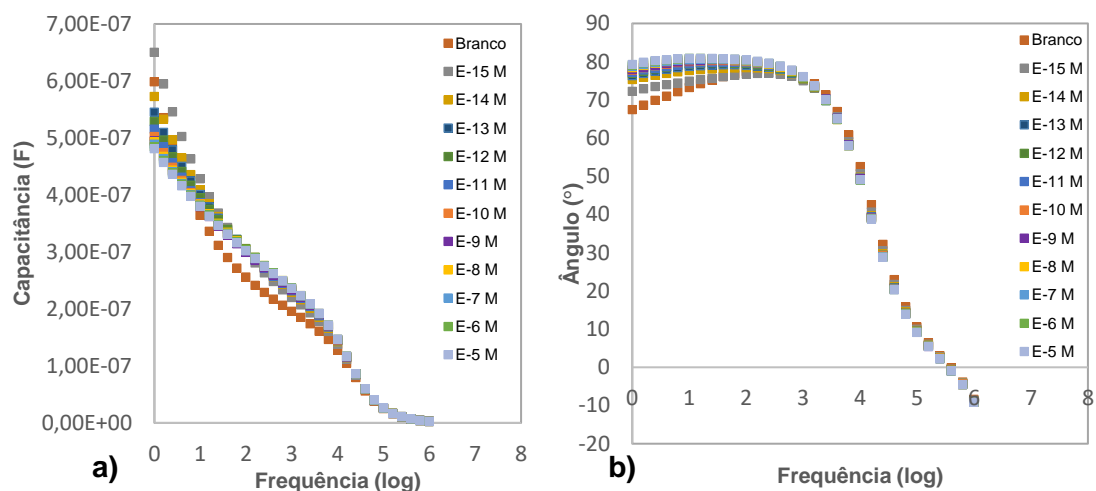
- Leite, sensor G-IDEAU5 MWCNTs 25 W 20 min



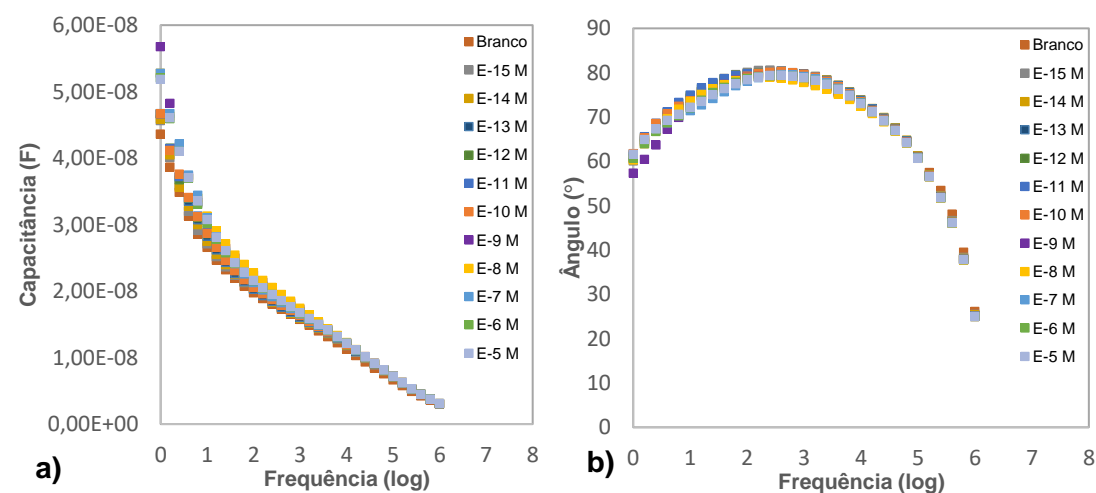
- Leite, sensor G-IDEAU5 MWCNTs 75 W 30 min



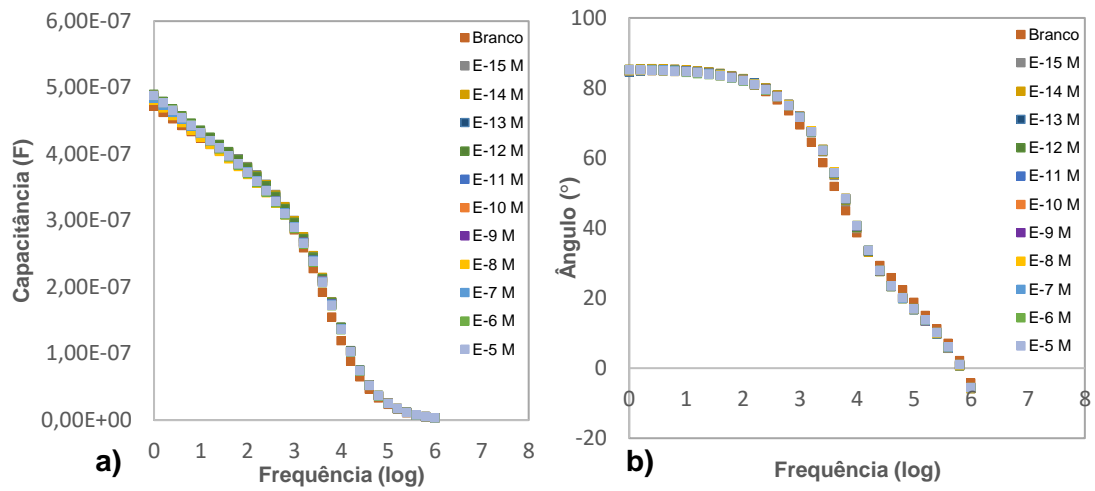
- Leite, sensor G-IDEAU10 MWCNTs 30 W 20 min



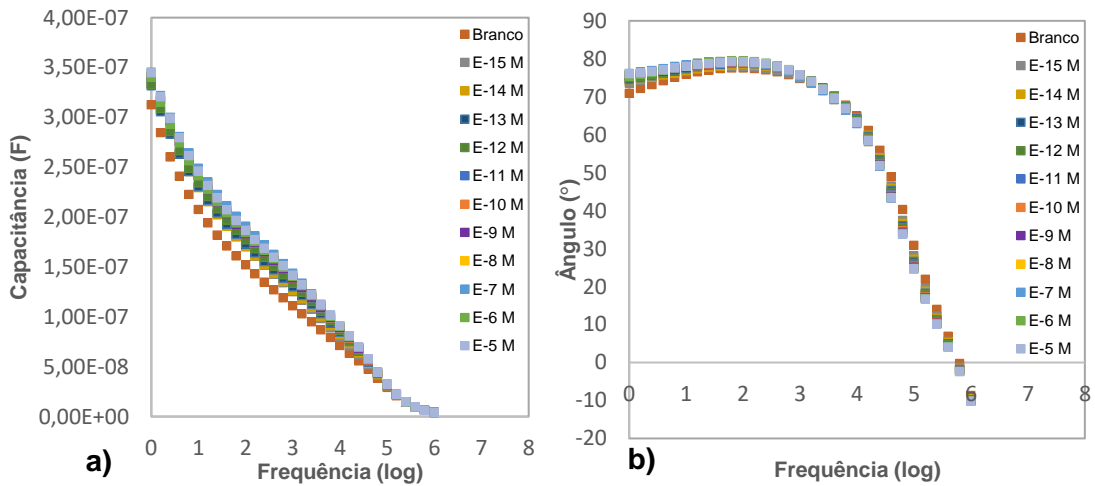
- Leite, sensor G-IDEAU10 MWCNTs 85 W 30 min



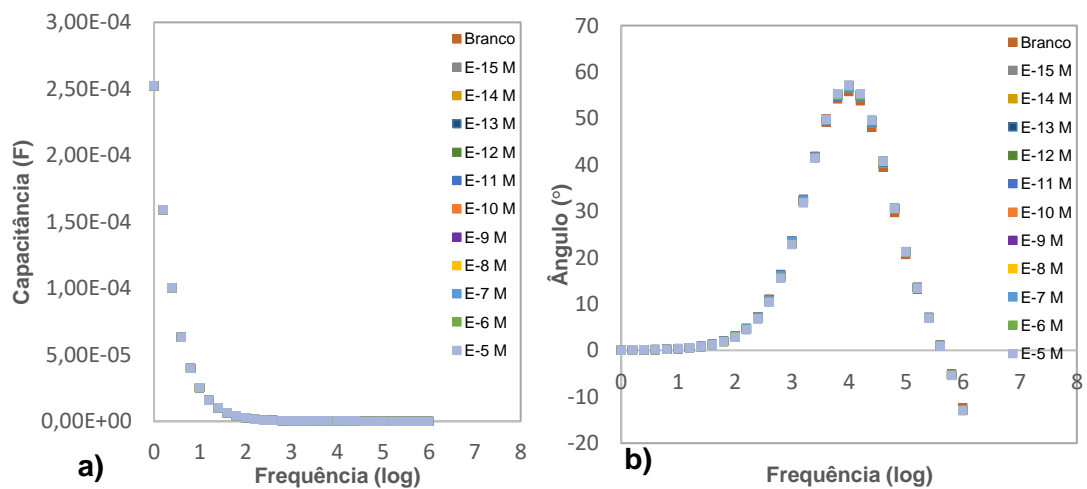
- Leite, sensor G-IDEAU10 TiO₂



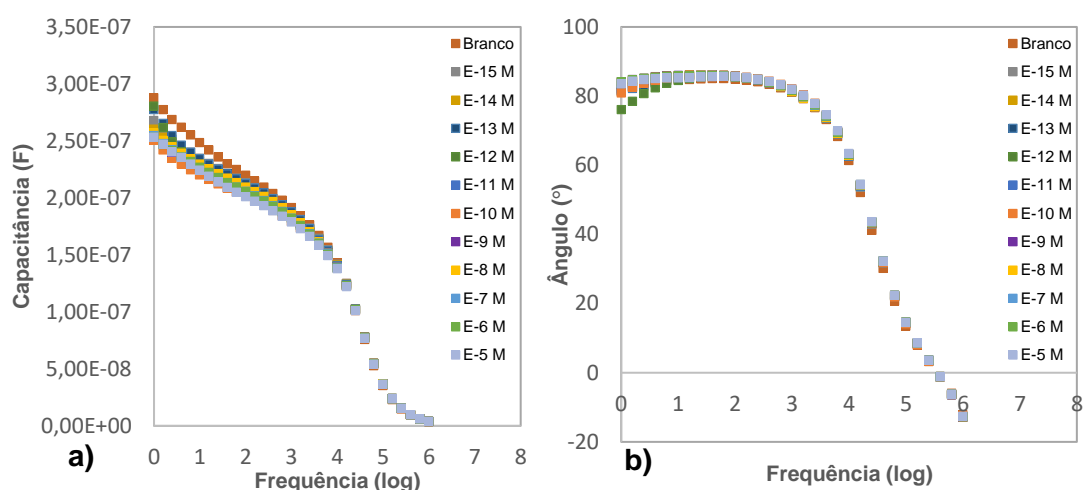
- Leite, sensor G-IDEAU5 PAH/OG



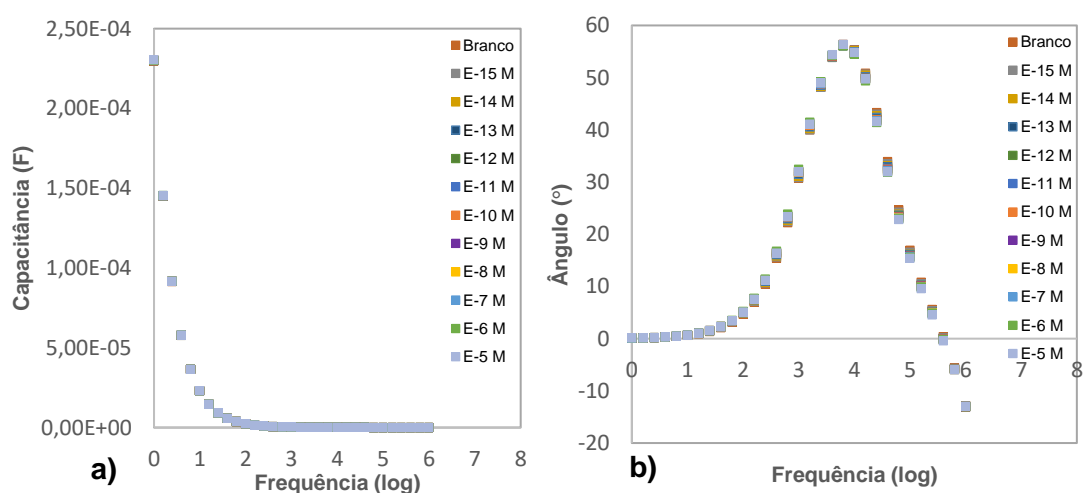
- Leite com Luso, sensor G-IDEAU5 sem filme



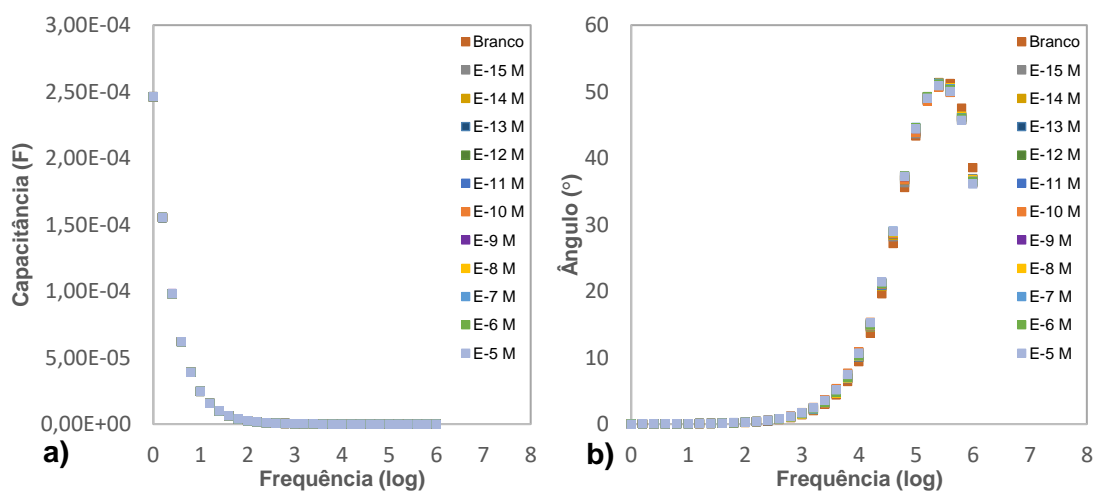
- Leite com Luso, sensor G-IDEAU10 sem filme



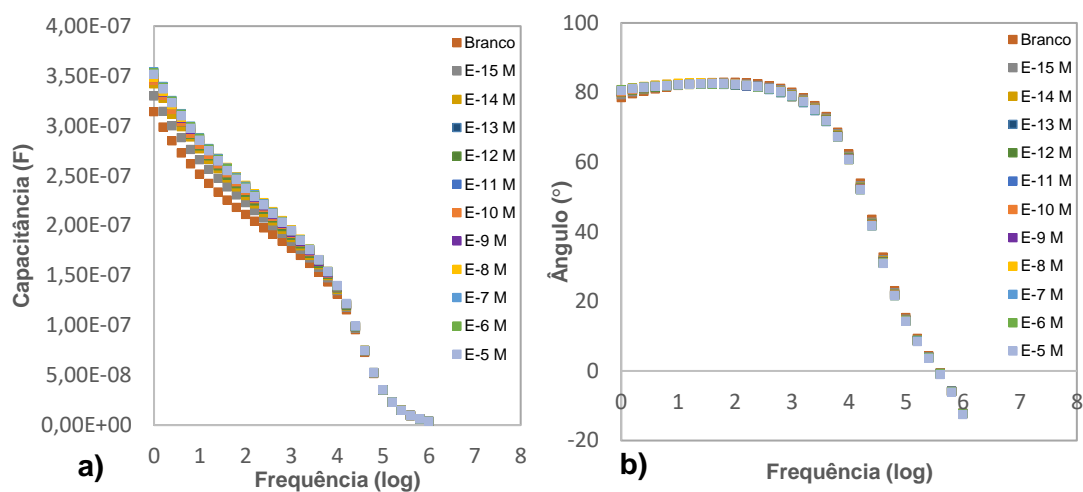
- Leite com Luso, sensor G-IDEAU5 MWCNTs 25 W 20 min



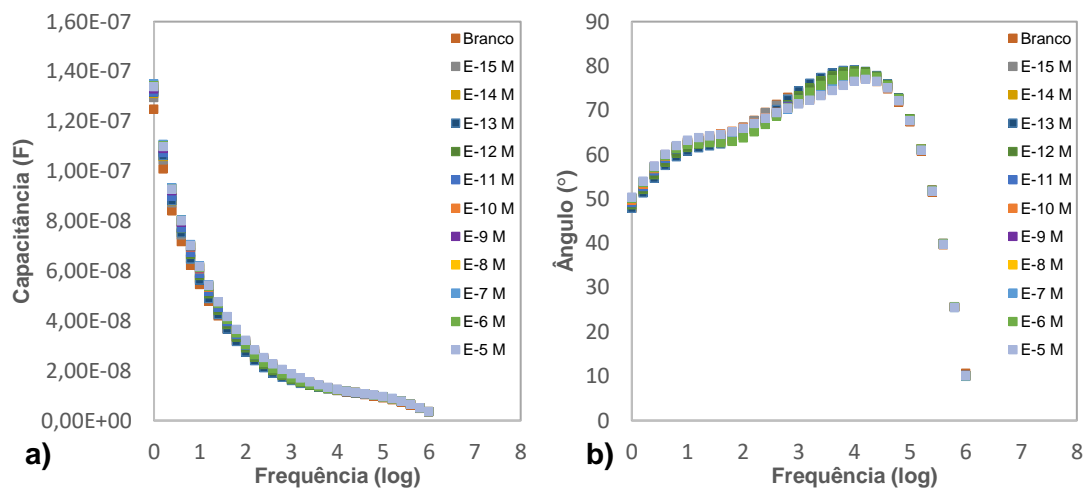
- Leite com Luso, sensor G-IDEAU5 MWCNTs 75 W 30 min



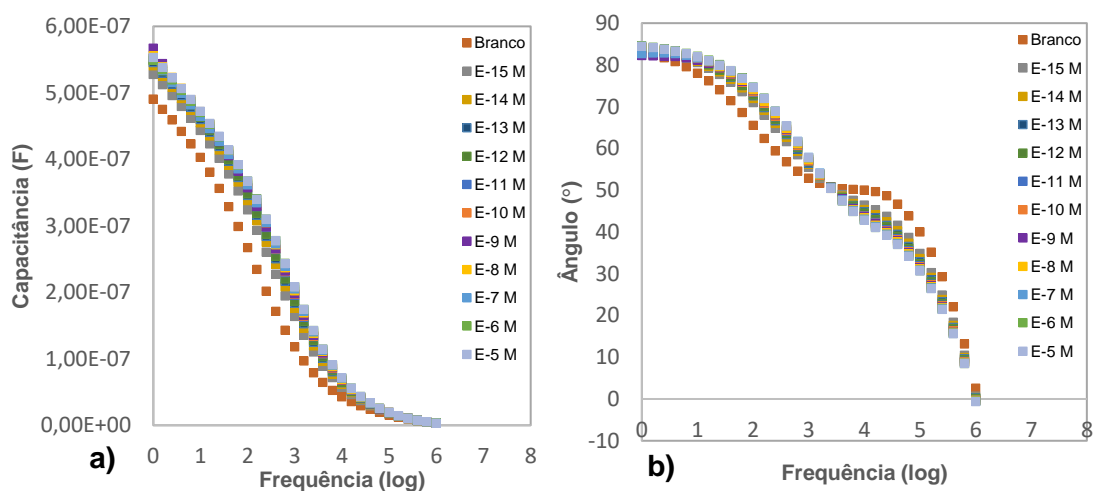
- Leite com Luso, sensor G-IDEAU10 MWCNTs 30 W 20 min



- Leite com Luso, sensor G-IDEAU10 MWCNTs 85 W 30 min



- Leite com Luso, sensor G-IDEAU10 TiO₂



- Leite com Luso, sensor G-IDEAU5 PAH/OG

